

Synthese, Charakterisierung und *in situ* spektroskopische Studie des Ethanol- Gassensormechanismus von Indiumoxid

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Sandra Sänze aus Lohr am Main

Juli 2014 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Synthese, Charakterisierung und *in situ* spektroskopische Studie des Ethanol- Gassensormechanismus von Indiumoxid

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Sandra Sänze
aus Lohr am Main

Referent: Prof. Dr. Christian Hess

Koreferent: Prof. Dr. Jörg Schneider

Tag der Einreichung: 05. Mai 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juni 2014

Darmstadt 2014

D 17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 05. Mai 2014

(S. Sänze)

Zusammenfassung

Zur Studie des Gassensormechanismus von halbleitenden Metalloxidsensoren wurde ein neuer *operando* Raman-Aufbau konzipiert und sein Potenzial anhand der Ethanol-Gassensorik von Indiumoxid demonstriert. Dazu wurde der beheizbare Metalloxidgassensor in einer Teflon-Gaszelle mit eingebautem Quarzfenster mittels *in situ* Raman-Spektroskopie vermessen, während über ein Rohrleitungssystem kontinuierlich eine definierte Gasatmosphäre durch die Gaszelle geleitet wurde. Simultan wurde der Sensorwiderstand mit einem Multimeter aufgezeichnet und hinter der Gaszelle die Gaszusammensetzung mit einem FTIR-Spektrometer analysiert. Während der Reaktion zwischen dem Zielgas und dem Gassensor konnten mit Hilfe dieses *operando* Aufbaus am aktiven Sensorelement sowohl die Änderungen des elektrischen Sensorwiderstands, der Oxidoberfläche, des Oxidinneren als auch der Gasprodukte simultan studiert und folglich zeitlich verglichen werden.

Der Messaufbau wurde hinsichtlich möglicher Fehlerquellen untersucht. Dabei wurde eine lokale Temperaturerhöhung am In_2O_3 -Gassensor durch die Laserbestrahlung festgestellt. Eine Beeinflussung der *in situ* Raman-Messdaten durch die Laserwellenlänge/-leistung wurde im Fall der qualitativen Auswertung ausgeschlossen. Auch die quantitative Analyse der Gasphase war wegen den Luft-Verunreinigungen im Gasstrom und der Ethanol-Umsetzung am Sensorsubstrat bei hohen Temperaturen anfällig für Fehler. Die Gassensorik wurde durch den Messaufbau verfälscht, da durch den Gasfluss die charakteristischen Sensorgrößen (Sensortemperatur, Empfindlichkeit, Ansprech-, Erholungszeit) beeinflusst werden konnten. Außerdem konnten sich die Verunreinigungen im Gasstrom ebenfalls auf die Gassensorik auswirken.

Zur Ethanol-Gassensormechanismusstudie am In_2O_3 -Gassensor wurden die Zusammensetzung der Gasphase (Ethanol, Stickstoff, Sauerstoff, Feuchtigkeit, Kohlenstoffdioxid, Luft) und die Sensortemperatur (23-500°C) variiert. Das verwendete kubische Bixbyit-Indiumoxidsensormaterial wurde durch basische Fällung von Indiumnitrat und anschließender Kalzinierung bei 800°C synthetisiert. Die BET-Oberfläche lag bei 15 m^2/g und die mittlere Kristallgröße bei 34 nm.

Die Analyse der *operando* Messdaten zeigte in Anwesenheit von Ethanol eine Abnahme des elektrischen Sensorwiderstands, eine Umsetzung zu verschiedenen Gasprodukten (wie Acetaldehyd, Aceton, Ethen, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan, Wasser, Wasserstoff), einen variierenden In_2O_3 -Reduktionsgrad nahe der Oxidoberfläche und eine Änderung der Oberflächenspezies des Oxids (wie die Abnahme der Hydroxylgruppenkonzentration und das Auftreten verschiedener Adsorbate (wie Acetat, Ethoxy, Formiat-ähnliche Spezies, Kohlenstoff)). Dabei waren sowohl die Widerstandsänderung, die Gasprodukte, der In_2O_3 -Reduktionsgrad als auch die Adsorbatspezies von der Temperatur und der Sauerstoff- bzw. Feuchtigkeits-Anwesenheit abhängig. Der Einfluss des Trägergases auf die Ethanol-Gassensorik nahm folgendermaßen ab: $\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2$. Unter realen Bedingungen (Raumluft) konnte eine gute Vergleichbarkeit zu den *operando* Messergebnissen nachgewiesen werden.

Für die Ethanol-Umsetzung am Indiumoxidgassensor wurde aufgrund der spektroskopischen Messdaten folgender chemischer Mechanismus vorgeschlagen: Das Ethanol adsorbiert auf der In_2O_3 -Oberfläche und dissoziiert zu Ethoxy, welches entweder zu Ethen dehydratisiert oder zu Acetaldehyd dehydriert werden kann. Durch den Angriff der Hydroxylgruppe am adsorbierten Acetaldehyd kann das Acetat entstehen. Das Formiat kann durch den Abbau von Ethoxy oder Acetat gebildet werden. Ab ~300°C zersetzen sich in Abwesenheit von Sauerstoff die Adsorbate zu Kohlenstoff. Hingegen werden sie in Anwesenheit von Sauer-

stoff zu CO_2 oxidiert. Als Teil der Redoxreaktion wird das Indiumoxid nahe der Oberfläche reduziert, kann aber in Anwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit wieder reoxidiert werden.

Der gefundene Mechanismus belegt die beiden verbreitetsten Sensormechanismen: Die Adsorbate deuten auf den Ionosorptionsmechanismus (Ladungsübertragung zwischen Adsorbat und Oxid) hin, wohingegen das reduzierte Indiumoxid auf den Reduktions-Reoxidationsmechanismus (Variation der Sauerstoffstöchiometrie des Oxids) hinweist.

Abstract

To study the gas sensor mechanism of semi-conducting metal oxide sensors, a new *operando* Raman-setup was designed and its potential was demonstrated by means of the ethanol gas sensing of indium oxide. To this, the heatable metal oxide gas sensor was measured by *in situ* Raman-spectroscopy in a teflon gas cell equipped with a quartz window, while a defined gas atmosphere was piped continuously through the gas cell via a pipe system. Simultaneously, the sensor resistance was recorded with a multimeter and the gas composition was analysed with a FTIR-spectrometer behind the gas cell. During the reaction between the target gas and the gas sensor, the changes of the electrical sensor resistance, the oxide's surface, the oxide's bulk and the gas products could be studied simultaneously with the help of the *operando* setup and therefore compared temporally.

The measurement setup was investigated with regard to possible error sources. Thereby a local temperature increase on the In_2O_3 gas sensor was discovered due to the laser radiation. An influence on the *in situ* Raman measurement data by the laser wavelength/power was excluded in the case of the qualitative analysis. The quantitative evaluation of the gas phase was susceptible to errors because of the air contamination in the gas flow and because of the ethanol conversion at the sensor substrate at high temperatures. The gas sensing was falsified by the setup because the characteristic sensor values (sensor temperature, sensitivity, response time, recovery time) could be influenced by the gas flow. Moreover, the contamination in the gas stream could also bear on the gas sensing.

By varying the composition of the gas phase (ethanol, nitrogen, oxygen, humidity, carbon dioxide, air) and the sensor temperature (23-500°C), the ethanol gas sensing mechanism of the In_2O_3 gas sensor was studied. The used cubic bixbyite-type indium oxide sensor material was synthesised by basic precipitation of indium nitrate followed by calcination at 800°C. The BET-surface area was $15 \text{ m}^2/\text{g}$ and the mean crystal size was 34 nm.

In the presence of ethanol, the analysis of the *operando* measurement data showed a decrease of the electrical sensor resistance, a conversion to different gas products (as acetaldehyde, acetone, ethylene, carbon dioxide, carbon monoxide, methane, water, hydrogen), a varying In_2O_3 reduction degree near the oxide's surface and a change of the oxide's surface species (as the decrease of the hydroxy group concentration and the appearance of different adsorbates (as acetate, ethoxy, formate-like species, carbon)). Thereby the resistance change, the gas products, the In_2O_3 reduction degree as well as the adsorbate species were depending on the temperature and the presence of oxygen and humidity, respectively. The influence of the carrier gas on the ethanol gas sensing decreased as follows: $\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2$. A good comparability to the *operando* measurement results could be proven under real conditions (room air).

Due to the spectroscopic measurement data, the following chemical mechanism was proposed for the ethanol conversion by the indium oxide gas sensor: The ethanol adsorbs on the In_2O_3 surface and dissociates to ethoxy which can either be dehydrated to ethylene or dehydrogenated to acetaldehyde. By the attack of the hydroxy group to the adsorbed acetaldehyde, the acetate can arise. The formate can be formed by the decomposition of the ethoxy or the acetate. In the absence of oxygen, the adsorbates decompose to carbon above $\sim 300^\circ\text{C}$. However, in the presence of oxygen, they will be oxidised to CO_2 . As a part of the redox reaction, the indium oxide is reduced near the surface, but can be reoxidised in the presence of oxygen or humidity.

The found mechanism proves the most common sensing mechanism: The adsorbates point to the ionosorption mechanism (charge transfer between the adsorbate and oxide), whereas the reduced indium oxide refers to the reduction-reoxidation mechanism (variation of oxide's oxygen stoichiometry).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand zu halbleitenden Metalloxidgassensoren	3
2.1	Aufbau	3
2.2	Gassensormechanismus	6
2.2.1	Leitfähigkeitseigenschaften von Metalloxiden	6
2.2.2	Sensorreaktion	11
2.3	Einflüsse auf Gassensorik	18
2.3.1	Sensormaterial	18
2.3.2	Messwandler	24
2.3.3	Betriebsbedingungen und äußere Einflüsse	25
2.4	<i>Operando</i> Spektroskopie	26
2.4.1	Gründe für <i>operando</i> Studien	26
2.4.2	<i>Operando</i> Raman-Spektroskopie	26
2.5	Indium(III)-oxid	27
2.5.1	Eigenschaften	27
2.5.2	Sensormechanismus	30
2.6	Ethanol-Gassensorik	35
2.6.1	Ethanol-Reaktionswege	35
2.6.2	Ethanol-Gassensorik von In_2O_3	38
3	Experimentalteil	40
3.1	Synthese von In_2O_3	40
3.2	<i>Operando</i> Messung am Gassensor	40
3.3	Umsatzmessung am In_2O_3 -Pulver	41
3.4	Gassensorik	42
3.4.1	Gassensor	42
3.4.2	Elektrische Messung	44
3.5	Gasversorgungssystem	45
3.6	Röntgenbeugung	46
3.7	N_2 -Physisorption	46
3.8	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie	47
3.9	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	47
3.10	UV/Vis-Spektroskopie	48
3.11	Raman-Spektroskopie	49
3.12	FTIR-Spektroskopie	51
3.13	Massenspektrometrie	52
4	Charakterisierung des Sensormaterials	53
4.1	Oberfläche und Kristallgröße	53
4.2	Chemische Zusammensetzung	54
4.3	Optische Bandlücke	57
4.4	Zusammenfassung	58
5	Einflüsse auf <i>operando</i> Messungen	60

5.1	Messwandler und Gaszelle	60
5.2	Gassensorik.....	61
5.3	Lasereinfluss	63
5.4	Zusammenfassung	66
6	Operando Studie der Ethanol-Gassensorik von In_2O_3	67
6.1	In_2O_3 -Gassensorreaktion mit EtOH, Stickstoff und Sauerstoff	67
6.1.1	Gassensorik	67
6.1.2	Analyse des In_2O_3 und der Adsorbate	70
6.1.3	Analyse der Gasprodukte	77
6.1.4	Korrelation von Sensorik, Sensormaterial, Adsorbaten und Gasprodukten.....	83
6.2	Einfluss von H_2O und CO_2	103
6.2.1	Gassensorik	103
6.2.2	Analyse des In_2O_3 und der Adsorbate	104
6.2.3	Analyse der Gasprodukte	107
6.2.4	Korrelation von Sensorik, Sensormaterial, Adsorbaten und Gasprodukten.....	108
6.3	Vergleich mit realen Messbedingungen (Luft).....	113
6.3.1	Gassensorik	113
6.3.2	Analyse des In_2O_3 und der Adsorbate	113
6.4	Zusammenfassung	115
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	117
8	Abbildungsverzeichnis	120
9	Tabellenverzeichnis	126
10	Literaturverzeichnis	127
A	Anhang	135
A.1	Zusätzliche Abbildungen.....	135
A.2	Zusätzliche Tabellen.....	143
A.3	Lebenslauf	145
A.4	Veröffentlichungen.....	146
A.5	Poster	146
A.6	Vorträge.....	146
	Danksagung	147

1 Einleitung

Halbleitende Metalloxidgassensoren (engl.: *metal oxide semiconductor, MOS*) werden aus sicherheitstechnischen Gründen (z.B. zur Detektion gefährlicher Gase, Erkennung von Gasleckagen und Bränden) zahlreich in Industrie und Haushalt eingesetzt, aber auch in Automobilen zur Kontrolle der Abgasemission [Tie07, Gra01]. Dabei liegen die Grenzwerte für die gefährlose Exposition (TLV-Werte) gefährlicher Gase bereits im ppm-Bereich (z.B. CH_4 : 1000 ppm, CO : 50 ppm, CO_2 : 5000 ppm, NH_3 : 25 ppm, NO : 25 ppm, NO_2 : 3 ppm, N_2O : 50 ppm, H_2S : 10 ppm, SO_2 : 5 ppm) [Wet11]. Basierend auf der Arbeit von Seiyama [Sei62] und Taguchi begann im Jahr 1968 mit dem Taguchi-Gassensor (TGS) [Tag62] die Massenproduktion von MOS-Gassensoren durch Figaro Engineering Inc. [Figaro].

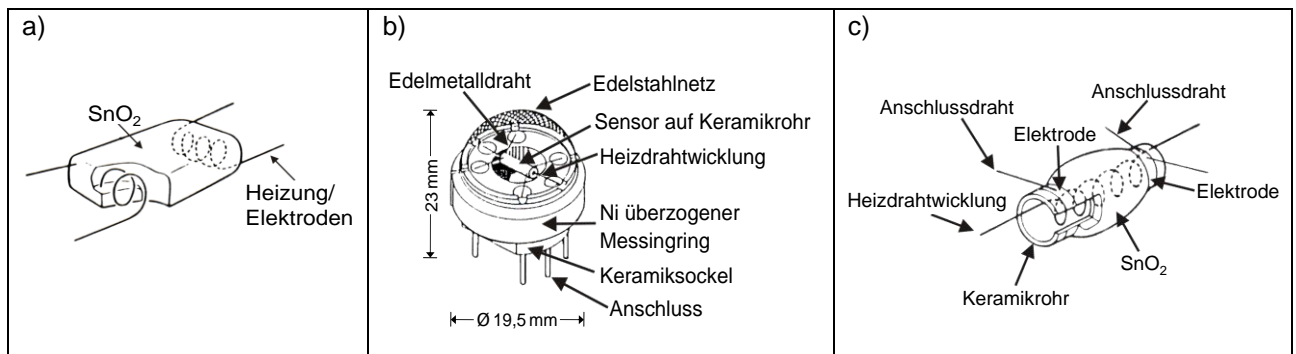


Abbildung 1-1: Aufbau eines Taguchi-Gassensors (TGS): a) direkt geheizter TGS, b) indirekt geheizter TGS, c) Detailansicht des Sensorelements aus b). „Republished with permission of Taylor and Francis Group LLC Books, from [Iho94]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Trotz zahlreicher Alternativen wie z.B. elektrochemischer Sensoren oder Wärmetönungssensoren gehören die resistiven MOS-Gassensoren heute nach den Lambdasonden noch immer zu den weltweit meistverkauften Gassensoren [Gra01]. Die Erklärung dafür ist ihre hohe Empfindlichkeit und der niedrige Preis. Des Weiteren besitzen sie eine schnelle Ansprech- bzw. Erholungszeit, eine hohe Benutzerfreundlichkeit, geringe Wartungsintensität, eine einfache elektronische Schnittstelle und bieten die Möglichkeit eine große Anzahl an Gasen zu detektieren [Wet11]. Als größter Nachteil ist die mangelnde Selektivität zu nennen. Außerdem haben sich auch Alterungsprozesse, Querempfindlichkeiten und die Vergiftungsanfälligkeit als nachteilig erwiesen, da diese eine Veränderung des Ansprechverhaltens des Sensors bewirken [Dut12]. Diese Defizite sind der Grund, dass Atemalkoholbestimmungsgeräte, die auf halbleitenden Metalloxidgassensoren beruhen, derzeit vor Gericht in Deutschland nicht als Beweis anerkannt werden [Grü04]. Zur Kompensation der mangelnden Selektivität oder zur Detektion von Einzelkomponenten in Gasgemischen können allerdings sogenannte Sensor-Arrays bzw. elektronische Nasen eingesetzt werden, die aus mehreren unterschiedlichen Einzelsensoren bestehen [Gra01].

Das Funktionsprinzip der MOS-Gassensoren (auch Chemoresistor genannt) beruht auf der Änderung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei Kontakt mit dem Zielgas, was auf die chemische Wechselwirkung des Gases mit der Sensoroberfläche zurückzuführen ist. In Metalloxiden wirken entweder Sauerstofffehlstellen als Elektronendonatoren (n-Typ Halbleiter) oder überschüssige Sauerstoffatome als Elektronenakzeptoren (p-Typ Halbleiter), welche für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind [Tie07]. Der Ursprung der Potenzialänderung der Oberfläche bei Kontakt mit dem Gas liegt in der Ionosorption der adsorbierten Gasmoleküle, d.h. der Ladungsübertragung aus oder in das Leitungsband des Metalloxids, und/oder in den Ober-

flächenreaktionen der Gasmoleküle mit ionosorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff, d.h. der Änderung der Sauerstoffstöchiometrie des Metalloxidsensors [Koh89, Gur07].

Obwohl viele verschiedene Metalloxide [Era04] als Sensormaterial nutzbar sind, basieren die kommerziellen Gassensoren genau wie der allererste Verkaufte noch immer größtenteils auf Zinndioxid, welches durch Dotierung auf das jeweilige Zielgas abgestimmt wird. Deshalb wurde die Funktionsweise der MOS-Gassensoren für Zinndioxid bisher am intensivsten erforscht [Gur07]. Dennoch zeigt diese Persistenz für Zinndioxid auch, dass die Physik und Chemie der Halbleitergassensoren noch nicht vollständig verstanden ist [Tie07]. Zur Optimierung der Sensoren ist es allerdings wichtig die genaue Funktionsweise der Metalloxidgassensoren zu kennen. Analytische Studien zur Aufklärung des Sensormechanismus sind wegen der schlechten experimentellen Zugänglichkeit der gassensitiven Prozesse oft unvollständig und wurden meistens mittels *ex situ* Messungen oder *in situ* Messungen an Metalloxiden oder modifizierten Sensoren unter unrealen Bedingungen (wie z.B. im Vakuum) durchgeführt. Als Folge davon herrschen in der aktuellen Forschung Kontroversen über z.B. Unstimmigkeiten zwischen elektrischen und spektroskopischen Untersuchungen oder den Mangel an nachgewiesenen Mechanismen der Oberflächenreaktionen [Gur07]. Daher geht der Trend in der Forschung seit ein paar Jahren dazu, die Oberflächenprozesse unter realen Betriebsbedingungen ohne notwendige Modifikation des Sensors zu untersuchen. Die Wichtigkeit solcher Arbeiten wurde mit dem Begriff *operando* [Wec02, Ban02] als Alternative zur *in situ* Spektroskopie im Jahr 2000 von Miguel Bañares beim 220. ACS National Meeting in Washington DC betont. Der Begriff wurde eingeführt, um spektroskopische Studien von Katalysatoren unter realen Reaktionsbedingungen zu beschreiben, bei denen Struktur und Aktivität/Selektivität gleichzeitig gemessen werden. Im Fall von halbleitenden Gassensoren bezieht sich *operando* Spektroskopie auf die Kombination einer *in situ* spektroskopischen Studie an einem aktiven Sensorelement mit der gleichzeitigen Erfassung der Gaszusammensetzung und der elektrischen Sensoreigenschaften in demselben Experiment und an derselben Probe, um einen Zusammenhang zwischen dem Sensorverhalten, der Gaszusammensetzung, Änderungen des Sensormaterials und adsorbierenden Spezies auf der Sensoroberfläche aufstellen zu können [Gur07].

Das Thema der vorliegenden Arbeit bestand aus der Entwicklung und Anwendung eines *operando* Aufbaus zur Studie des Gassensormechanismus von halbleitenden Metalloxidsensoren. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Beobachtung der Reaktion zwischen Zielgas und Sensor mittels *in situ* Raman-Spektroskopie auf einem aktiven Sensorelement, um sowohl die Änderungen der Oxidoberfläche als auch die des Oxidinneren (Bulk) während der Sensorreaktion erfassen zu können. Neben der elektrischen Widerstandsmessung wurden simultan dazu auch noch die Änderungen der Gaszusammensetzung mit FTIR-Gasphasenspektroskopie analysiert, so dass eine Korrelation zwischen der Gassensorik, den Änderungen des Sensormaterials und der Gaszusammensetzung möglich war. Zusätzlich wurde zur Mechanismusstudie auch DRIFTS (engl.: *Diffuse reflectance infra-red Fourier transform spectroscopy*), XPS (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*) und Massenspektrometrie eingesetzt. Als Modellsystem wurde Indiumoxid als Gassensor und Ethanol als Zielgas verwendet. Die Untersuchung des Ursprungs des Sensorverhaltens wurde durch Variation der Messbedingungen durchgeführt, wobei die Sensortemperatur und die Zusammensetzung des Trägergases verändert wurden.

2 Kenntnisstand zu halbleitenden Metalloxidgassensoren

2.1 Aufbau

Ein halbleitender Metalloxidgassensor besteht aus einer sensitiven Metalloxidschicht auf einem beheizbaren Messwandler (engl.: *transducer*), der die Messgröße in elektrische Signale umwandelt. Bei Kontakt mit dem Zielgas antwortet die Metalloxidschicht, indem sie ihre Leitfähigkeit reversibel verändert. Dabei liegt die Betriebstemperatur je nach Sensormaterial und seinem optimalen Ansprechverhalten zwischen 100 und 500°C. Gewöhnlich werden die Gassensoren an Luft (Hauptbestandteile: 78 Vol.-% Stickstoff, 21 Vol.-% Sauerstoff, 0,9 Vol.-% Edelgase [Möl03]) bei atmosphärischem Druck für den Detektionssbereich ppb bzw. ppm betrieben [Gur07, Era04, Wet11].

Für die Metalloxidschicht werden poröse, kalzinierte, meist nanoskalierte Oxidpulver verwendet, die z.B. über Sol-Gel-Synthese, Fällung, chemische Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapor deposition*, CVD) oder Flammen-Sprüh-Pyrolyse (engl.: *flame spray pyrolysis*, FSP) hergestellt werden [Gur07]. Da die Metalloxidsensoren in der Regel nicht selektiv auf nur ein Gas reagieren, kann der Sensor durch Oberflächendotierung mit Edelmetallen (z.B. Pd, Pt, Au), Beimischung verschiedener Oxide oder Steuerung der Materialeigenschaften auf das Zielgas abgestimmt werden [Era04]. Gewöhnlich wird Zinndioxid (SnO_2) als Sensormaterial eingesetzt, welches bisher am besten erforscht wurde. Aber auch andere n-Typ Halbleitermetalloxide wie WO_3 , In_2O_3 , Ga_2O_3 oder ZnO wurden auf ihre Sensoreigenschaften untersucht. Die p-Typ Halbleitermetalloxide eignen sich schlechter als resistive MOS-Gassensoren [Tie07], weshalb hauptsächlich Mischoxide wie z.B. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ für den Einsatz als resistiver p-Typ Gassensor studiert werden [Moo09].

Der beheizbare Messwandler besteht aus einem Substrat (z.B. Si_3N_4 , Al_2O_3 , Si/SiO_x), welches mit Elektroden (aus Pt oder Au) zur Messung des Schichtwiderstands und einer Pt-Widerstandsheizung ausgestattet ist [Gur07]. Da der Messwandler gegen Luft und das Zielgas thermodynamisch stabil sein muss, wird für die Elektroden bzw. den Widerstandsheizer meistens Platin und für das Substrat Aluminiumoxid eingesetzt [Sch90]. Dennoch kann der Messwandler auch katalytisch aktiv sein und signifikant zur Umsetzung des Zielgases beitragen. Beispielsweise wurde in der Literatur [Kap01] eine Zunahme der CO-Umsetzung durch den Messwandler mit sinkender Luftfeuchtigkeit beobachtet. Die Gesamtumsetzung des Gassensors setzt sich dabei allerdings nicht additiv aus den einzelnen Beiträgen der verschiedenen Sensorteile (Substrat/Elektroden/Sensormaterial) zusammen, sondern die Umsetzung der sensitiven Schicht wird durch die Anwesenheit des Messwandlers beeinflusst (siehe Kap. 2.3.2) [Kap01]. Eine weitere wichtige Anforderung an den Messwandler ist eine geringe Leistungsaufnahme, was durch Sensorminiaturisierung mittels der Mikrosystemtechnik (engl.: *Micro-Electro-Mechanical Systems*, MEMS) gelöst wird. Die Miniaturisierung führt durch kleinere Schichtdicken (etwa 1 μm) bzw. Spotgrößen (von 100 μm) zur Minimierung der Menge an Sensormaterial, was den Energieverbrauch der Heizung senkt [Gur07]. Abgesehen von der Anforderung der geringen Leistungsaufnahme, muss das Substrat als Massenprodukt auch eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen, um alle Herstellungsschritte des Gassensors zu überdauern [Sim01]. Zusätzlich sollte es einen wesentlich höheren elektrischen Widerstand haben als das Sensormaterial, um das Messsignal des Sensors nicht zu stören bzw. um gegen die Heizung zu isolieren [Sch90].

Die häufigsten Bauformen der MOS-Gassensoren sind der Röhrentyp (Taguchi-Gassensor (TGS), Abb. 1-1) und der planare Dick-/Dünnschichtsensor (Abb. 2-1) [Gur07]. Bei dem von Figaro Engineering Inc. [Figaro] verkauften Röhrentyp befindet sich die sensitive Schicht auf einem Keramikröhrchen, welches von innen durch eine Heizwendel auf die Betriebstemperatur des Sensors gebracht wird. Im Gegensatz dazu

wird beim planaren Dick-/Dünnschichtsensor das Substrat mit Hilfe der Dünnschichttechnologie mit Elektrodenstrukturen versehen. Dabei werden dünne Metallschichten im Bereich von wenigen Mikrometern bzw. Nanometern durch z.B. Gasabscheidung, Sputtern oder elektrochemisch auf dem Substrat aufgebracht. Gezielte Strukturen können entweder beim Abscheidungsvorgang durch Sputtern auf eine auf das Substrat gelegte Maske erzeugt werden, oder durch nachträgliches Abtragen der Schicht an den gewünschten Stellen mittels Fotolithographie oder Laser-/Elektronenstrahlbearbeitung, wobei Masken nur für grobe Strukturen geeignet sind [Grü04].¹ Gewöhnlich wird beim planaren Dick-/Dünnschichtsensor eine metallische Heizstruktur auf einem Substrat abgeschieden, die mit einer weiteren isolierenden Membran passiviert wird. Auf diese Membran wird im Anschluss die Elektrodenstruktur zur Messung der Sensorleitfähigkeit abgeschieden (Abb. 2-1). Je nach Verfahren kann dann das Sensormaterial auf dieser Elektrodenstruktur als Dünnschicht (z.B. Sputtern, Gasabscheidung) oder Dickschicht (z.B. Siebdruckverfahren² (engl.: *screen-printing technique*), Suspensionsverfahren (engl.: *drop-coating*)) aufgebracht werden [Grü04]. Derartige Messwandler werden beispielsweise bei den MOS-Sensoren von UST Umweltsensortechnik GmbH [UST] verwendet. Zur Überwachung der Temperatur kann abgesehen von der Heizung bzw. den Elektroden zur Messung der Sensorleitfähigkeit noch eine weitere Elektrodenstruktur eines Platin-Temperatursensors (z.B. Pt 1000) generiert werden; wie z.B. bei der Multi-Sensor-Plattform MSP 632 von Heraeus [Heraeus].

Der Entwurf des Messwandlers sollte so gewählt werden, dass durch die Heizung eine homogene Temperaturverteilung der kompletten Sensorschicht gewährleistet ist, da die Sensoreigenschaften der Metalloxide stark temperaturabhängig sind. Allerdings führt die Beheizung mit konstanter Leistung pro Fläche nicht zu einem homogenen Temperaturprofil, da die Randzonen der beheizten Fläche kälter sind als der innere Teil [Sim01]. Zur Gewährleistung einer homogenen Beheizung des Sensormaterials sollte bei großen Sensorflächen (im mm²-Bereich) ein Flächenheizer mit einem äußeren Ringheizer kombiniert werden [Hil92] oder die beheizte Fläche größer entworfen werden als die Sensorfläche. Vor allem bei Dickschichtsensoren kann die homogene Beheizung problematisch sein [Sim01].

Die Form der Elektroden zur Messung des Schichtwiderstands variiert von einfachen Platindrähten (TGS) bis zu planaren Mikroelektrodenstrukturen (Dünnschicht/Dickschichtsensor). Die Geometrie der Mikroelektroden kann aus einfachen parallelen Leiterbahnen oder einer kammartigen Elektrodenstruktur, sogenannten Interdigitalkontakten (IDK) oder interdigitierten Elektrodenstrukturen (IDES), bestehen, wobei die IDK-Struktur bevorzugt wird, da sie die oft geringe Leitfähigkeit bzw. Leitfähigkeitsänderung des Sensormaterials besser erfassen kann und somit zu einer höheren Sensorempfindlichkeit führt [Jim02]. Dabei wird die Dimension der Struktur so gewählt, dass der gemessene Schichtwiderstand im k Ω -Bereich liegt [Wie91].

¹ Seit den letzten Jahren wird die Lift-off-Technik bei der Fotolithographie bevorzugt, bei der zuerst das Lackmuster und danach die Metallschicht auf dem Substrat erzeugt wird. Beim Ätzen werden sowohl das Lackmuster als auch die darüber liegenden Teile des metallischen Dünnschichtfilms abgelöst. Eine weitere Variante ist die sogenannte LIGA-Technologie (Kurzform für Lithographie, Galvanik, Abformung), bei der die Strukturen durch elektrochemische Metallabscheidung (Galvanik) erzeugt werden [Grü04].

² Das schichtbildende Pulvermaterial wird mit Bindemitteln bzw. Lösungsmitteln zu einer Siebdruckpaste verarbeitet, mit einem Rakel durch das Sieb auf das zu bedruckende Substrat gestrichen und anschließend nach dem Trocknen des Lösungsmittels kalziniert, um das organische Bindemittel zu verbrennen [Grü04].

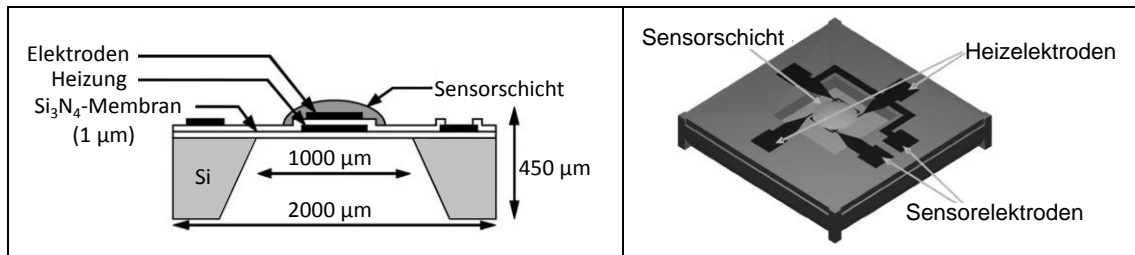


Abbildung 2-1: Aufbau eines planaren Dünn-/Dickschichtsensors [Bla06]. „Copyright © 2006 IEEE; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

2.2 Gassensormechanismus

Der Gassensoreffekt, die reversible Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des halbleitenden Metalloxydsensors bei Exposition mit einem Zielgas, wird in der Literatur durch die Ionosorption adsorbierter Gasmoleküle bzw. die Oberflächenreaktionen der Gasmoleküle mit ionosorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff erklärt [Koh89]. Da der gemessene elektrische Widerstand des Gassensors eine makroskopische Größe ist, muß zwischen den einzelnen Leitfähigkeitsbeiträgen und ihren Änderungen unterschieden werden, um die Gassensorik verstehen zu können. Dazu müssen einerseits die verschiedenen Leitfähigkeitsbeiträge im Metalloxyd bekannt sein, andererseits aber auch die Auswirkung der ablaufenden chemischen Prozesse auf die einzelnen Beiträge. Im Folgenden wird näher auf die elektrischen Eigenschaften der Metalloxide, die verschiedenen Leitfähigkeitsbeiträge im Gassensor und die postulierten Erklärungen des Sensoreffekts eingegangen.

2.2.1 Leitfähigkeitseigenschaften von Metalloxiden

2.2.1.1 Bändermodell

Zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften von Metalloxiden kann das Bändermodell verwendet werden, welches die Energiezustände bzw. die Bandstruktur in einem Festkörper in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x bzw. dem Wellenvektor³ \vec{k} veranschaulicht. Die elektrischen Eigenschaften werden dabei über die Energie des Valenzbands E_V , des Leitungsbands E_C , die Bandlücke E_g , die Austrittsarbeit Φ und die Fermi-Energie E_F erklärt.⁴ Je nach Größe der Bandlücke bzw. Lage der Fermi-Energie werden die Metalloxide in Isolatoren, Halbleiter oder auch metallische Leiter eingeteilt. Liegt E_F im Leitungsband, zeigt das Oxid metallische Leitfähigkeit. Wenn sich E_F innerhalb der Bandlücke befindet, hängt das Leitfähigkeitsverhalten von der Größe der Bandlücke ab, die von den Elektronen überwunden werden muss, um vom Valenzband aus in das Leitungsband zu gelangen. Dabei handelt es sich im Fall von sehr großen Bandlücken um einen (nicht leitenden) Isolator (z.B. Al_2O_3 : $E_g > 6,0$ eV [Kor07]) und bei kleineren Bandlücken um einen Halbleiter (z.B. SnO_2 , In_2O_3 : $E_g = 3\text{-}4$ eV [Kor07]), bei dem Elektronen durch z.B. Licht- oder Wärmeanregung in das Leitungsband gelangen können und genau so viele Elektronenlöcher im Valenzband zurückbleiben (intrinsische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen) [Thu11].

Das Leitfähigkeitsverhalten eines Metalloxyds im Volumenanteil (Bulk) kann sich von dem der Oberfläche unterscheiden, da diese aufgrund der Unterbrechung der Gitterperiodizität einen Defekt darstellt. Als Folge davon können sich oberflächenlokalisierte Energiezustände bilden, die üblicherweise innerhalb der

³ Der Wellenzahlvektor \vec{k} (oder auch Quasi-Impuls eines Elektrons) ordnet der Wellenzahl die Ausbreitungsrichtung der Elektronenwelle zu und ist definiert über $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Für freie Elektronen gilt die De Broglie-Beziehung $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$ (p : Impuls; λ : Wellenlänge; h : Plancksche Konstante; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$) und folglich der Zusammenhang $E = \frac{m_0}{2} v^2 = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$ zwischen der Energie E und dem Impuls bzw. k -Vektor (v : Geschwindigkeit des freien Elektrons; m_0 : Masse des freien Elektrons). Die Auftragung der Energie gegen den k -Vektor zeigt die Bandstruktur des Festkörpers und ist von der jeweils betrachteten Raumrichtung abhängig.

⁴ Das **Valenzband** E_V ist das (mit den Valenzelektronen) höchste besetzte Energieband am absoluten Nullpunkt ($T = 0$ K). Das **Leitungsband** E_C ist das nächste Energieband oberhalb des Valenzbands und unterscheidet sich von diesem um die Energie der **Bandlücke** E_g (auch Bandabstand oder verbotene Zone genannt; engl.: *band gap*) ($E_g = E_C - E_V$). Die **Austrittsarbeit** Φ oder W_a (engl.: *work function*) ist die Energie, die mindestens nötig ist, um ein Elektron aus einem ungeladenen Festkörper ins Vakuum zu bringen. Sie ist definiert als Differenz zwischen der **Vakuumenergie** $E_{\text{pot}}(\infty)$ und der Fermi-Energie E_F ($W_a = E_{\text{pot}}(\infty) - E_F$). Die **Fermi-Energie** ist die obere Energiegrenze, bis zu der bei $T = 0$ K alle tieferen Energieniveaus voll besetzt und alle höheren Niveaus leer sind. Sie muss kein besetzbarer Energiezustand sein, da sie ein rein mathematischer Wert ist, bei dem die Besetzungswahrscheinlichkeit 50% beträgt. Oberhalb des absoluten Nullpunktes ist die Besetzung der Niveaus unscharf, da immer einige Elektronen durch z.B. thermische oder Lichtenergie in höhere Niveaus angehoben werden können [Dem05, Thu11].

Bandlücke liegen, so dass sie als Elektronendonator oder Akzeptor dienen können. Intrinsische lokalisierte Oberflächenzustände resultieren beispielsweise aus Verunreinigungen, Dotierungen, Sauerstofffehlstellen, strukturellen Defekten (wie Stufen, Versetzungen, Korngrenzen) oder der Oberflächenrekonstruktion bzw. Relaxation⁵. Extrinsische lokalisierte Oberflächenzustände entstehen durch adsorbierende Gasmoleküle auf der Oberfläche. Die lokalisierten Oberflächenzustände wirken sich auf das Bandschema des Metalloxids aus [Kro99, Din01].

Bei einer idealen Kristalloberfläche ohne Adsorbate bzw. ohne lokalisierte Oberflächenzustände wären die Energiebänder flach wie z.B. in Abb. 2-6 c), wohingegen bei einer realen Oberfläche durch die erwähnten Akzeptoren/Donatoren Elektronen an der Oberfläche festgesetzt/freigesetzt werden, was zur Ausbildung einer **Raumladungszone** L führt, die an der Oberfläche durch die **Bandverbiegung** (bis zu ~1 eV) nach oben/unten und der daraus resultierenden **Oberflächenpotenzialbarriere** qV_s kompensiert wird (siehe Abb. 2-2) [Kro99, Din01, Koh89]. Bei einer Bandverbiegung nach oben wird die Oberflächenraumladungszone als **Verarmungsrand- oder Sperrschicht** (engl.: *depletion layer*) bezeichnet (Schichttiefe: ~10-100 nm). Chemisorbierte Akzeptorspezies auf der Oberfläche, die für eine derartige Bandverbiegung nach oben verantwortlich sein können, sind z.B. anionische Sauerstoffspezies, Methoxygruppen oder Formiatgruppen, wobei die Bedeckung der Oberfläche mit adsorbierten Akzeptormolekülen durch die Bandverbiegung auf 10^{12} - 10^{13} cm⁻² begrenzt ist (Weisz-Limit), da nur so lange Oberflächenakzeptorzustände generiert werden können bis die Fermi-Energie auf das Niveau des Oberflächenakzeptors abgesunken ist. Wenn die Bandverbiegung nach unten erfolgt, wird die Raumladungszone **Anreicherungsrandschicht** (engl.: *accumulation layer*) genannt (Schichttiefe: ~10 nm). Beispiele für Oberflächendonatoren, die eine Bandverbiegung nach unten bewirken können, sind adsorbierte Wasserstoffatome oder das Sauerstoffatom im Wasser, im Formaldehyd und im Ethanol [Koh89].

Das Bandschema eines halbleitenden Metalloxids besteht also aus einer neutralen Zone (Volumen) und einer Raumladungszone, in der das Potenzial zur Oberfläche hin zunimmt.⁶ Sowohl die Tiefe der Oberflächenraumladungsschicht L als auch die Höhe der Potenzialbarriere qV_s werden von der **Debye-Länge** L_D und der Oberflächenladung der chemisorbierten Spezies kontrolliert (Gl. 2-1, 2-2) [Xu91]. Innerhalb des Abstands L_D ändert sich das Potenzial um (mindestens) den Wert $k_B T/q$, so dass die Ladungsträgerdichte auf (mindestens) $1/e$ des Wertes des neutralen Halbleiters sinkt [Mül95].

$$L = L_D \sqrt{\frac{2qV_s}{k_B T}} \quad (2-1)$$

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{q^2 n}} \quad (2-2)$$

(ϵ : relative Dielektrizitätskonstante des Halbleiters; ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums; k_B : Boltzmann-Konstante; T: Temperatur; $k_B T$: thermische Energie; V_s : Oberflächenpotenzial; q: Ladung der Ladungsträger; n: Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband) [Thu11, Shi02].

⁵ Oberflächenrekonstruktion und Relaxation bezeichnen das Neuordnen der Oberflächenatome verglichen mit dem Volumenanteil (Bulk), um die Oberflächenenergie zu minimieren. Bei der Oberflächenrelaxation finden nur kleine Verschiebungen der Oberflächenatome statt, so dass sich das 2D-Gitter (d.h. die Periodizität parallel zur Oberfläche) nicht vom Bulk unterscheidet. Bei der Oberflächenrekonstruktion erfolgt eine dramatische Änderung der atomaren Oberflächenkonfiguration, so dass sich verglichen mit dem Volumen die Periodizität verändert. Darin ist auch das Fehlen von einzelnen Atomen oder einer ganzen Reihe von Atomen beinhaltet [Lüt10].

⁶ Der Einfachheit halber wird mathematisch eine vollständige Verarmung/Anreicherung angenommen (Schottky-Näherung) [Mül95].

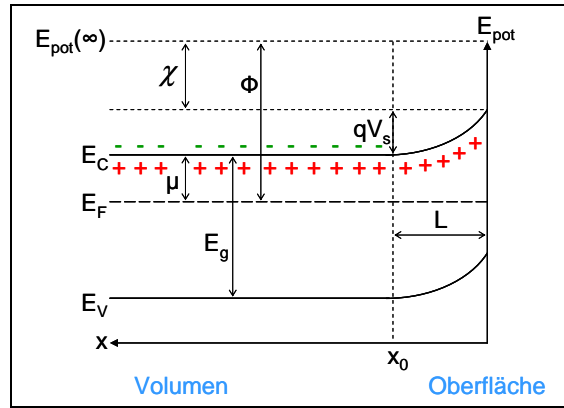


Abbildung 2-2: Bandschema für ein halbleitendes Metalloxid (x: Ortskoordinate; E_{pot} : potentielle Energie; E_V : Valenzband; E_C : Leitungsband; E_F : Fermi-Energie; $E_{\text{pot}}(\infty)$: Vakuumentnergie; E_g : Bandlücke; χ : Elektronenaffinität; μ : elektrochemisches Potenzial; Φ : Austrittsenergie; qV_s : Oberflächenpotenzialbarriere; L: Raumladungszone) [Bar01, Din01].

Wenn davon ausgegangen wird, dass sich die Elektronenbesetzung der Oberflächen- und Volumenzustände gemäß der Boltzmann-Verteilung verhält (Gl. 2-3), kann auch die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Bandverbiegung näherungsweise über die Boltzmann-Verteilung beschrieben werden (Gl. 2-4) [Bar11].

$$n_s = n_B \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad (2-3)$$

$$\sigma \approx \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad (2-4)$$

(σ : elektrische Leitfähigkeit; n_s : Konzentration der OberflächenElektronen; n_B : Konzentration der Volumenelektronen; k_B : Boltzmann-Konstante; T: Temperatur; qV_s : Höhe der Oberflächenpotenzialbarriere) [Bar11].

2.2.1.2 Ladungsträger

Als Ladungsträger kommen abgesehen von Elektronen (n-Leiter) und Elektronenlöchern (p-Leiter) auch Ionen (Kationen, Anionen) in Frage. Die Gesamtleitfähigkeit ist die Summe der partiellen Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Ladungsträger (Kation, Anion, Elektron, Elektronenloch), wobei die einzelnen Beiträge sowohl von der Ladungsträgerkonzentration als auch von deren Beweglichkeit abhängen. Da die Elektronen- und Elektronenlöcher-Mobilität viel größer ist als die Ionenmobilität, sind auch bei höherer ionischer als elektronischer Ladungsträgerkonzentration die meisten Oxide elektronische Leiter. Bei steigender Temperatur nimmt die Ladungsträgerkonzentration beim halbleitenden Oxid zu und die Beweglichkeit der Ladungsträger sinkt mäßig aufgrund der Abbremsung durch Stöße mit stärker werdenden Gitterschwingungen. Gewöhnlich ergibt sich daraus beim Halbleiter eine steigende elektronische Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung [Thu11].

2.2.1.3 Elektronische Leitfähigkeit

Je nach Oxid kann sich der dominierende Ladungsträgertyp in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck, der Dotierung und der Temperatur verändern, da die elektronische Leitfähigkeit vom **Sauerstoffpartialdruck** bzw.

der Defektkonzentration⁷ abhängig ist. Bei Sauerstoff-armer Atmosphäre kann der Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen aus dem Kristallgitter ausgebaut werden, so dass Sauerstoffleerstellen und Elektronen entstehen [Hwa00]. Dies lässt sich in der Kröger-Vink-Notation⁸ folgendermaßen ausdrücken:



Dabei können die erzeugten Sauerstoffleerstellen (bzw. die Sauerstoffionenleitfähigkeit) aufgrund der doppelt so hohen Elektronenkonzentration und der höheren Elektronen-Mobilität als Leitfähigkeitsbeitrag vernachlässigt werden. Über das Massenwirkungsgesetz $K = p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \cdot [\text{e}']^2$ und die Elektroneutralitätsbedingung $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[\text{e}']$ folgt eine Abhängigkeit der elektronischen Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck [Hwa00]:

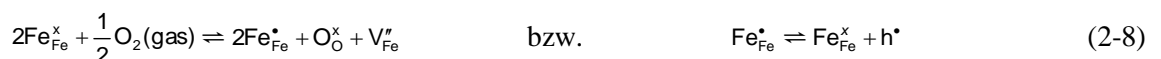
$$[\text{e}'] = (2K)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (2-6)$$

Bei Sauerstoff-reicher Atmosphäre kann gasförmiger Sauerstoff wieder eingebaut werden. Je nach Oxid bzw. Ionisierung der Sauerstofffehlstelle (z.B. einfach ionisiert) kann sich die Abhängigkeit der elektronischen Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck verändern.

Durch **Dotierung** eines Festkörpers mit Fremdatomen können zusätzliche Defekte erzeugt werden. Dazu werden in der Regel Elemente mit einem Valenzelektron weniger (Akzeptoren) oder mehr (Donatoren) als das zu ersetzende Wirtsgitteratom eingebaut. Da das überschüssige Elektron des Donators sich energetisch nahe unterhalb des Leitungsbands befindet, kann es dieses leicht erreichen. Im Gegensatz dazu liegt das Akzeptorniveau nahe oberhalb des Valenzbands. Deshalb kann bei der Dotierung das fehlende Valenzelektron mit der Aufnahme eines Elektrons aus dem Valenzband kompensiert werden, wodurch ein Elektronenloch im Valenzband verbleibt, um die Elektroneutralität zu gewährleisten. Die Donatoren und Akzeptoren sind gewöhnlich ionisiert (außer bei niedrigen Temperaturen) [Thu11]. Bei Metalloxiden ist die Dotierung mit der Bildung von Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ verbunden, z.B. bei der Dotierung von Zinndioxid mit Indiumoxid [Mai88]:



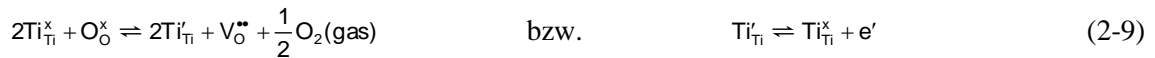
Auch ohne Dotierung mit Fremdionen sind im reinen Metalloxid je nach **Stöchiometrie** bereits Akzeptor- oder Donatorzustände vorhanden, wobei diese von der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck (siehe Gl. 2-5) bzw. partieller Reduktion/Oxidation des Oxids abhängig sind (im Gegensatz zu den durch Dotierung hervorgerufenen Defekten). Bei einem elektronischen nichtstöchiometrischen p-Typ Halbleiteroxid (sog. Akzeptortyp) wie z.B. Fe_{1-x}O liegen Eisenleerstellen $\text{V}_{\text{Fe}}^{\bullet\bullet}$ vor, so dass sich zum Ladungsausgleich partiell $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet\bullet}$ ($= \text{Fe}^{3+}$) als Elektronenakzeptor bildet, welcher ein Elektron aus dem Valenzband einfängt und folglich dort ein Elektronenloch hinterlässt [Tsi06, Tie07].



⁷ Die häufigsten Defekte in Oxiden sind thermodynamisch bedingte Punkdefekte wie z.B. Schottky-Fehlstellen (gleichzeitig Leerstellen im Anionen- und Kationen-Gitter) oder Frenkel-Fehlstellen (Kationen auf Zwischengitterplätzen und folglich Leerstellen im Kationengitter) [Rie07].

⁸ Kröger-Vink-Notation: O_O^\times : Sauerstoffion auf Sauerstoffgitterplatz neutral gegenüber dem idealen Gitter; $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$: Sauerstoffleerstelle mit effektiver Ladung 2+ gegenüber dem idealen Gitter; M'_i : Interstitielles Metallatom auf Zwischengitterplatz mit effektiver Ladung 1-; e' : Elektron; h^\bullet : Elektronenloch.

Bei einem nichtstöchiometrischen n-Typ Halbleiteroxid (sog. Donatortyp) wie z.B. TiO_{2-x} liegen ($> 425^\circ\text{C}$) Sauerstoffleerstellen vor, so dass sich zum Ladungsausgleich partiell Ti'_{Ti} ($= \text{Ti}^{3+}$) als Elektronendonator bildet und folglich ein Elektron an das Leitungsband abgegeben werden kann [Ede03, Tie07].



Gemäß den Gleichgewichtsreaktionen 2-8 und 2-9 ist das Leitfähigkeitsverhalten in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für n- und p-Halbleiteroxide umgekehrt, d.h. bei n-Typ Halbleiteroxiden sinkt die Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung, wohingegen sie bei p-Typ Oxiden steigt [Tie07].

Die **Temperaturabhängigkeit** der Elektronenleitfähigkeit im Halbleiteroxid lässt sich in drei Bereiche einteilen: Bei niedrigen Temperaturen (50-250 K) sind (wenn vorhanden) die dotierten Fremdatome bzw. Verunreinigungen für die Leitfähigkeit entscheidend (extrinsische Leitfähigkeit), da diese schon teilweise ionisieren und Elektronen ins Leitungsband freisetzen. Aus dem Valenzband gelangen aufgrund der Bandlücke noch keine Elektronen in das Leitungsband. Bei mittleren Temperaturen (250-700 K) sind alle Fremdatome ionisiert (Sättigung), so dass die Ladungsträgermobilität ausschlaggebend wird. Die Anzahl der Elektronen, die durch Anregung aus dem Valenzband des halbleitenden Oxids ins Leitungsband gelangen, ist minimal zunehmend. Bei hohen Temperaturen (700-900 K) überwiegt die intrinsische Ionisation (d.h. die Anregung aus dem Valenzband ins Leitungsband) bis hin zur Eigenleitung des Halbleiters [Thu11].

2.2.1.4 Ionische Leitfähigkeit

Bei der ionischen Leitfähigkeit erfolgt der Ladungstransport beim Anlegen eines externen elektrischen Feldes durch die Diffusion von Kationen oder Anionen über einen Sprung-Mechanismus (engl.: *hopping mechanism*), bei dem die Ionen (meist Sauerstoffionen) durch Überwindung einer Aktivierungsenergie von einer Fehlstelle zur nächsten springen. Die Ionenwanderung kann über die Gitterleerstellen (engl.: *vacancy mechanism*) oder die Zwischengitterpositionen (engl.: *interstitial mechanism*) stattfinden, so dass die Anzahl der Ladungsträger von der Konzentration der Defekte abhängig ist. Dabei kann zwischen den intrinsischen temperaturabhängigen Fehlstellen und den durch Dotierung entstandenen extrinsischen temperaturunabhängigen Fehlstellen unterschieden werden. Allerdings sind die intrinsischen Sauerstoffleerstellen erst bei sehr hohen Temperaturen für die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Bedeutung, da ihre Konzentration nur allmählich mit der Temperatur ansteigt. Aufgrund der für gewöhnlich höheren extrinsischen Defektkonzentration bei dotierten Oxiden wird (außer bei hohen Temperaturen) bei der Sauerstoffionenleitfähigkeit die Fehlstellenkonzentration als unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck angenommen. Wegen der erforderlichen Aktivierungsenergie steigt die Sauerstoffionenleitfähigkeit mit der Temperatur, so dass sie bei den meisten Oxiden aufgrund der (verglichen mit Elektronen) geringeren Beweglichkeit der Ionen erst bei hohen Temperaturen ($> 800^\circ\text{C}$) relevant wird. Zusammengefasst wird die Ionenleitfähigkeit also von der Temperatur, der Konzentration der Sauerstoffleerstellen, der Art der Dotierung (Menge, Ionenradius) und der Aktivierungsenergie bestimmt [Bag06].

Über die Einstein-Gleichung (Gl. 2-10) kann das Verhältnis zwischen der Ionenbeweglichkeit u_i und dem Diffusionskoeffizienten D_i wiedergegeben werden. Da die ionische Leitfähigkeit σ_i mit der Ionenbeweglichkeit u_i über Gl. 2-11 in Zusammenhang steht, folgt aus Gl. 2-10 und 2-11 die Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 2-12) zur Beschreibung der Ionenleitfähigkeit [Atk06]. Allerdings wird dabei angenommen, dass keine Wechselwirkung zwischen dem Ionen- und Elektronenfluss vorhanden ist.

$$D_i = \frac{u_i \cdot R \cdot T}{z_i \cdot F} \quad (2-10)$$

$$\sigma_i = c_i \cdot z_i \cdot u_i \cdot F \quad (2-11)$$

$$\sigma_i = \frac{c_i \cdot D_i \cdot z_i^2 \cdot F^2}{RT} \quad (2-12)$$

(D_i : Diffusionskoeffizient; u_i : Ionenbeweglichkeit; R : universelle Gaskonstante; T : Temperatur; z_i : Ladung des wandernden Ions; F : Faraday-Konstante; σ_i : Ionenleitfähigkeit; c_i : Konzentration der ionischen Ladungsträger).

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten $D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ kann die Aktivierungsenergie über eine Arrhenius-Auftragung von $\ln(\sigma T)$ gegen $1/T$ bestimmt werden.

2.2.2 Sensorreaktion

In diesem Kapitel soll die Wechselwirkung der Gase mit dem Metalloxidsensor aufgezeigt werden, die mit der Gasadsorption (Physisorption, Chemisorption, Ionosorption), Donator-Akzeptor-Effekten und der Variation der Sauerstofffehlstellenkonzentration zusammenhängt. Unter anderem werden auch die beiden verbreitetsten Modelle (Ionosorptionsmodell, Reduktions-Reoxidationsmechanismus) aus der Literatur zur Erklärung des Gassensormechanismus erläutert. Des Weiteren spielt die Reaktion des Sensors mit der Luft (d.h. speziell mit Sauerstoff und Wasser) eine gravierende Rolle in der Gassensorik, so dass die möglichen Adsorbate beschrieben werden. Schließlich wird auch noch auf die in der Literatur vorgeschlagenen mechanistischen Aspekte der Sensordotierung mit Edelmetallen eingegangen.

2.2.2.1 Gasadsorption

Bei der Betrachtung der Gasadsorption kann zwischen der Physisorption und der Chemisorption von Gasen auf der Sensoroberfläche unterschieden werden (vgl. Abb. 2-3). Die **Physisorption** (kurz für physikalische Adsorption; Enthalpie ~ 20 kJ/mol oder 0,2 eV) von Gasmolekülen verläuft über van-der-Waals-Wechselwirkungen, so dass die chemischen Bindungen des Moleküls intakt bleiben. Im Gegensatz dazu gehen bei der **Chemisorption** (kurz für chemische Adsorption; Enthalpie ~ 200 kJ/mol oder 2 eV) die Gasteilchen mit der Oberfläche eine (meist kovalente) chemische Bindung ein, wodurch in der Regel Bindungen innerhalb des Gasmoleküls zerstört werden [Atk06].

Die **Ionosorption** ist eine Chemisorption unter Beteiligung eines Ladungstransfers zwischen dem adsorbierenden Molekül und der Oberfläche. Sie wird zur Erklärung des Sensormechanismus beim **Ionosorptionsmodell** verwendet, welches auf den Raumladungseffekten bzw. der Änderung des elektrischen Oberflächenpotenzials beruht. Der zentrale Punkt dieses Modells ist die Festlegung der Bandverbiegung und/oder der Fermi-Energie durch die Konzentration der Oberflächenladung, so dass die Leitfähigkeit direkt mit der Oberflächenladung verbunden ist [Sch91]. Es wird von einer Sauerstoffionosorption aus der Umgebungsluft auf der Sensoroberfläche ausgegangen, so dass sich bei n-Typ-Oxiden geladene Sauerstoffionen wie z.B. O^- , O_2^- , O^{2-} als **Elektronenakzeptoren** ausbilden und folglich eine Verarmungsrandzone an der Sensoroberfläche entsteht (siehe Abb. 2-4). Durch diesen Prozess werden Elektronen aus dem Leitungsband entnommen bzw. es bildet sich durch die Bandverbiegung eine Oberflächenpotenzialbarriere aus, so dass die elektrische Leitfähigkeit abnimmt (siehe Kap. 2.2.1.1). Reduzierende Gase können mit diesen Sauerstoffionen (gemäß

dem Eley-Rideal- oder Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus⁹⁾ reagieren, so dass diese unter Freigabe von Elektronen an das Leitungsband von der Sensoroberfläche desorbieren bzw. die Oberflächenpotenzialbarriere und die Raumladungszone geringer werden. Folglich steigt die Leitfähigkeit. Der Ionosorptionsmechanismus ist demnach sehr oberflächenspezifisch, da vorausgesetzt wird, dass keine Diffusionsprozesse stattfinden [Gur07].

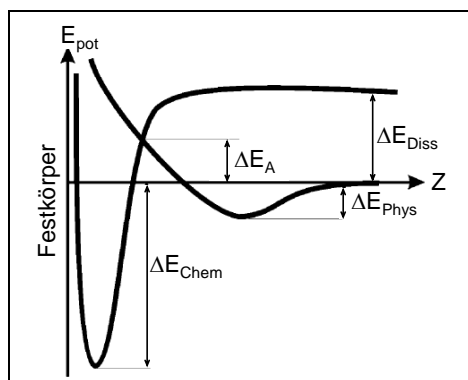


Abbildung 2-3: Lennard-Jones Modell der Physisorption und aktivierten Chemisorption eines Moleküls (ΔE_{Chem} : Chemisorptionsenergie; ΔE_A : Aktivierungsenergie für die Chemisorption; ΔE_{Diss} : Dissoziationsenergie; ΔE_{Phys} : Physisorptionsenergie). „Republished with permission of Elsevier Ltd., from [Bat05]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

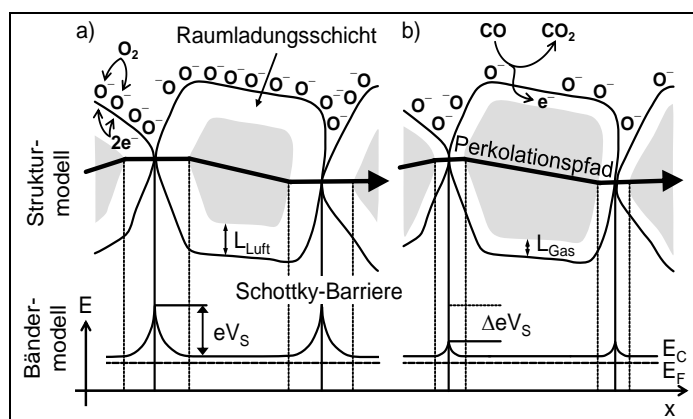


Abbildung 2-4: Schema zum Ionosorptionsmodell zur Erklärung des Metalloxidgassensormechanismus. a) Ionosorption von Sauerstoff auf der Sensoroberfläche und Ausbildung einer Raumladungsschicht L bzw. einer Oberflächenpotenzialbarriere eV_s ; b) Reaktion des ionosorbierten Sauerstoffs mit dem reduzierenden Gas CO bzw. Verringerung der Raumladungsschicht und der Oberflächenpotenzialbarriere [Fra06]. „Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Abgesehen von den elektronischen Prozessen sind auch chemische Prozesse wie die **Aktivierungsenergie** der Adsorption/Dissoziation entscheidend für den Ionosorptionsmechanismus, da die Oberflächenzustände (Akzeptor-, Donatorzustände) erst im Laufe der Gasadsorption entstehen und somit zu Beginn der Adsorption noch nicht vorhanden sind. Am Anfang der Adsorption ist deshalb die Aktivierungsenergie der begrenzende Faktor der Gasreaktion und nach der Bildung der Oberflächenladung die Potenzialbarriere. Die Desorption wird sowohl von den elektronischen als auch von den chemischen Prozessen kontrolliert. Wich-

⁹⁾ Beim Eley-Rideal-Mechanismus wird angenommen, dass ein Edukt A aus der Gasphase mit einem an einer Katalysatoroberfläche adsorbierten Edukt B zusammenstößt bzw. reagiert. Anschließend desorbiert das Produkt P. Die Produkt-Bildungsgeschwindigkeit ist proportional zum Partialdruck von A und zum Bedeckungsgrad der Oberfläche mit B. Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschreibt die Reaktion durch Stöße zweier auf einer Katalysatoroberfläche adsorbierter Edukte A und B. Das Produkt P desorbiert von der Oberfläche [Atk06].

tig ist auch die Betrachtung des Bedeckungsgrads bzw. die mögliche Wechselwirkung zwischen chemisorbierten Spezies, da sich diese sowohl auf die Aktivierungsenergie als auch auf die Bandverbiegung auswirken kann [Koh89, Bar01].

2.2.2.2 Variation der Sauerstofffehlstellenkonzentration

Abgesehen vom Ionosorptionsmodell wird in der Literatur auch noch der **Reduktions–Reoxidationsmechanismus** favorisiert, der die Sensoreffekte durch die Änderungen der Sauerstoffstöchiometrie des Metalloxidsensors erklärt; genauer gesagt durch die Ionisierung von Sauerstofffehlstellen und die Variation ihrer Konzentration auf der Oberfläche bzw. der nahen Oberflächenregion in Abhängigkeit von der umgebenden Gasphase. Wie bereits in Kap. 2.2.1.3 erwähnt, dienen bei den Sauerstoff-mangelnden n-Typ-Halbleiteroxiden die Sauerstofffehlstellen V_O als **Elektronendonatoren**, weil sie durch Ionisierung Elektronen in das Leitungsband abgeben können, so dass die elektrische Leitfähigkeit steigt:

$$V_O \rightleftharpoons V_O^{\bullet} + e' \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + e' \quad (2-13)$$

Beispielsweise beträgt die erste bzw. zweite Ionisierungsenergie einer Sauerstofffehlstelle für Zinndioxid 30 bzw. 150 meV [Sam73], so dass die Leerstellen bei einer Sensorbetriebstemperatur von 300–400°C (thermische Energie $k_B T = 49\text{--}58$ meV) ionisiert vorliegen können.

Da reduzierende Gase Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche erzeugen und der atmosphärische Umgebungssauerstoff die Oberfläche reoxidiert bzw. Sauerstoffleerstellen vernichtet (Mars-van-Krevelen¹⁰ Mechanismus), wird durch das Gleichgewicht der Reduktion und Reoxidation der Oberfläche bzw. Variation der Fehlstellenkonzentration der elektrische Widerstand des Sensors bestimmt. Problematisch bei diesem Modell ist die Tatsache, dass sowohl der Sauerstoffein- und ausbau an der Oberfläche als auch die Defektdiffusion bei den Betriebstemperaturen des Sensors nur sehr langsam verläuft. Außerdem müssen die Sauerstoffleerstellen je nach Bedingungen nicht ionisiert vorliegen, so dass sie nicht als Elektronendonatoren agieren können. Bei SnO_2 wird z.B. angenommen, dass die Leerstellen von der Oberfläche erst in das Kornvolumen (Bulk) wandern müssen, um ionisiert zu werden, was nur sehr langsam passieren würde [Gur07].

2.2.2.3 Reaktion mit Sauerstoff

Da die Reaktion des halbleitenden Metalloxidgassensors mit dem atmosphärischen Sauerstoff eine zentrale Rolle beim Gassensormechanismus spielt, ist es unumgänglich diese chemische Reaktion genau zu verstehen. Für Zinndioxid sind die adsorbierten Sauerstoffspezies in Abhängigkeit der Temperatur mit Infrarotspektroskopie (IR), Temperatur-programmierter Desorption (TPD) oder Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) untersucht worden (siehe Abb. 2-5), wobei der Nachweis von ionischen Sauerstoffspezies mit IR und TPD nur indirekt möglich ist und der Nachweis mittels ESR zu kontroversen Interpretationen führte. Als Adsorbat auf der SnO_2 -Oberfläche wurde bei Temperaturen $< 150^\circ\text{C}$ vorwiegend der molekulare Sauerstoff O_2 , O_2^- beobachtet und bei Temperaturen $> 150^\circ\text{C}$ der atomare Sauerstoff O^\bullet , O^{2-} . Die dominierende Sauerstoffspezies ändert sich mit der Temperatur und möglicherweise auch mit der Dotierung. Für die Sauerstoffchemisorption an einer Sauerstofffehlstelle oder einem anderen Oberflächendefekt gilt folglich [Bar01]:

¹⁰ Beim Mars-van-Krevelen Mechanismus adsorbiert das gasförmige Edukt A auf einer Metalloxidoberfläche und wird durch ein Sauerstoffatom von der Oberfläche des Metalloxids zu Produkt P oxidiert. P desorbiert von der Oberfläche, so dass eine Sauerstoffleerstelle im Kristallgitter verbleibt. Diese kann durch die Chemisorption von gasförmigem Sauerstoff wieder aufgefüllt werden [Atk06].



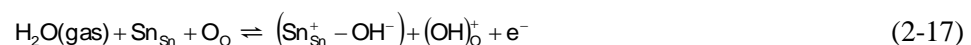
2.2.2.4 Reaktion mit Wasser

Je nach Luftfeuchtigkeit in der Umgebung des Metalloxidgassensors kann der Grundwiderstand des Sensors durch die Reaktion mit Wasser beeinflusst werden. Die möglichen Adsorbate wurden für Zinndioxid in Abhängigkeit der Temperatur analysiert (siehe Abb. 2-5): Unter 200°C kann molekulares Wasser aus der Luft auf der Zinndioxidoberfläche physisorbieren. Über 200°C kann das Wasser eine Säure-Base-Reaktion mit der Zinndioxidoberfläche eingehen, so dass durch eine homolytische Dissoziation des Wassers eine Hydroxylgruppe am Lewis-sauren Zentrum (Sn) entsteht, und das verbleibende Wasserstoffatom mit dem Gittersauerstoff (Lewis-Base) oder mit adsorbiertem Sauerstoff ebenfalls zu einer Hydroxylgruppe reagieren kann [Bar01].

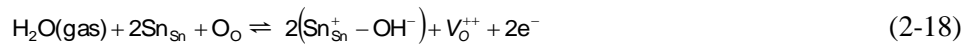
Spezies	Sauerstoff			Wasser		Kohlenmonoxid
Nachweismethode	IR	TPD	ESR	TPD	IR	IR
0				$\text{H}_2\text{O}_{(\text{phys.})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{kond.})}$	
100	$\text{O}_2/\pi\text{-O}_2^-$	O_2		$\text{HOH}\cdot\text{O}$		
200		O_2^-	O_2^-	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{phys.})}$		Carbonat
300			O^-		OH	
400				OH		CO_2 Produktion
500	O^-/O^{2-}	O^-/O^{2-}			$\text{H}\cdots\text{OH}$	
600		Gitter O^{2-}				

Abbildung 2-5: Übersicht der beobachteten Sauerstoff-, Wasser- und Kohlenmonoxid-Adsorbate auf SnO_2 -Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur (IR: Infrarot-Analyse; TPD: Temperatur-programmierte Desorption; ESR: Elektronen-Spin-Resonanz). „Republished with permission of Springer-Verlag, from [Bar99]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Zur Erklärung der erhöhten Sensorleitfähigkeit in Anwesenheit von Wasserdampf wurden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen: Ein Mechanismus begründet den Leitfähigkeitsanstieg durch die Ionisierung der Hydroxylgruppen $(\text{OH})_0^+$ (Gl. 2-17), die den Gittersauerstoff beinhalten, so dass diese als Elektronendonator für das Leitungsband fungieren. Durch das gebundene Wasserstoffatom ist die Elektronenaffinität des Gittersauerstoffs geringer, was eine Ionisierung erleichtert [Bar01].



Ein anderer Mechanismus geht von Sauerstofffehlstellen aus, die während der Wasseradsorption durch die Bindung der (den Gittersauerstoff enthaltenden) Hydroxylgruppen $(\text{O}_{\text{Gitter}}\text{H})$ an die Sn-Atome erzeugt werden. Durch die Ionisierung der Leerstellen werden Elektronen für das Leitungsband erzeugt [Bar01]:



Weitere mögliche Erklärungen für den Leitfähigkeitsanstieg bei Kontakt mit Wasserdampf sind z.B. Wechselwirkungseffekte der Hydroxylgruppe mit Säure/Base-Gruppen der Sensoroberfläche oder der Austausch von vorher adsorbiertem Sauerstoff durch die Wasseradsorption [Bar01].

2.2.2.5 Leitfähigkeitsbeiträge im Halbleitergassensor

Bei einem halbleitenden Metalloxidgassensor wird gewöhnlich polykristallines Metalloxid als Sensormaterial eingesetzt. Demzufolge gibt es im Metalloxid verschiedene Grenzflächen wie den Oberflächen-Volumen-Übergang im Kristall (Korn), die Korngrenzen und den Metall-Oxid-Übergang an den Elektroden. Je nach Bedingungen existiert an den Grenzflächen eine Potenzialbarriere, die eine starke Auswirkung auf die Leitfähigkeit haben kann. In Abb. 2-6 sind die Bandschemata für die verschiedenen Grenzflächen in Abhängigkeit der Sauerstoff- bzw. Kohlenmonoxid-Anwesenheit dargestellt.

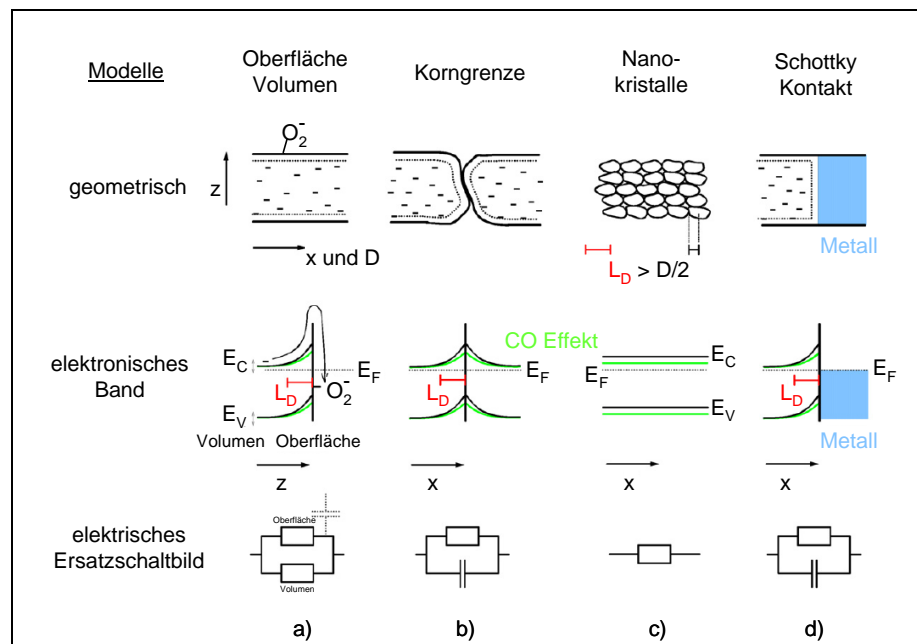


Abbildung 2-6: Übersicht der einzelnen Leitfähigkeitsbeiträge im halbleitenden Metalloxidgassensor (E_C : Minimum des Leitungsbandes; E_V : Maximum des Valenzbandes; E_F : Fermi-Niveau; D : Kristallgröße; L_D : Debye-Länge). „Published with permission of Elsevier B.V., from [Bar07]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Abb. 2-6 a) zeigt das Bandschema für den bereits erwähnten Fall der Potenzialbarriere zwischen der Oberfläche und dem Volumenanteil (Bulk) anhand eines Einkristalls. Chemisorbierter Sauerstoff wirkt als Elektronenakzeptor auf der Oberfläche, so dass die Elektronen an der Oberfläche örtlich begrenzt werden und schlechter leiten können. Dadurch bildet sich eine Elektronen-verarmte Randzone aus, die durch die Bandverbiegung nach oben ausgeglichen wird, so dass eine Oberflächenpotenzialbarriere entsteht. Im Gegensatz dazu wirkt das reduzierende Gas CO als Elektronendonator, so dass die Bandverbiegung und damit die Potenzialbarriere wieder schwächer wird. Das Ersatzschaltbild beschreibt den elektrischen Widerstand über eine Parallelschaltung des Volumen- und Oberflächenwiderstands. Der Gesamtwiderstand ändert sich also bei der Gasadsorption aufgrund der Variation des Oberflächenwiderstands [Bar07].

In Abb. 2-6 b) wird die Situation in einem polykristallinen, ungesinterten Material mit großen Kristallgrößen ($D \gg 2L_D$) dargestellt. Damit die Elektronen im gesamten Material leiten können, müssen sie die

Potenzialbarrieren an den Korngrenzen überwinden. Die Höhe der Potenzialbarrieren bzw. die Tiefe der Raumladungszonen sind von der Adsorption aus der Gasphase abhängig und folglich auch der Widerstand bzw. die Kapazität des Oxids. Bei einem nanokristallinen Oxid mit kleinen Kristallgrößen ($D < 2L_D$; Abb. 2-6 c)) sind die einzelnen Kristalle durch die Adsorption von Elektronenakzeptor- oder Elektronendonator-molekülen vollständig an Elektronen verarmt oder angereichert, so dass sich keine Potenzialbarrieren oder Raumladungszonen an den Kristalloberflächen aufbauen können. Die Gasadsorption wirkt sich also durch die Verschiebung des Fermi-Niveaus in allen Nanokristallen des Oxids gleich aus, so dass das Ersatzschaltbild nur aus dem Gesamtwiderstand besteht [Bar07, Sch91]. Die Situation von versinterten Metalloxiden, bei denen sich ein offener Kanal zwischen den zusammengewachsenen Körnern ausbilden kann, wird in Kap. 2.3.1.2 besprochen.

Eine weitere Grenzfläche bildet der Kontakt (Ohmscher Kontakt oder Schottky-Kontakt) zwischen dem halbleitenden Metalloxid und der Metallelektrode (Abb. 2-6 d). Bei einem Schottky-Kontakt ist die Austrittsarbeit des Metalls größer als die des n-Halbleiters, was gewöhnlich bei den Metalloxidgassensoren der Fall ist (z.B. In_2O_3 : $\Phi = 4,3 \text{ eV}$ [Lan99]; Pt: $\Phi = 5,65 \text{ eV}$ [Ber05]). Die Elektronen aus dem Leitungsband eines n-Halbleiters können in das tiefer liegende Leitungsband des Metalls übergehen, so dass positiv geladene Donatorionen zurückbleiben. Es bildet sich also eine Verarmungsschicht im Metalloxid, die durch eine Bandverbiegung bzw. Potenzialbarriere (die Schottky-Barriere) ausgeglichen wird. Durch die Kontaktierung gleichen sich die Fermi-Niveaus des Metalls und des Halbleiters an und die Elektronen müssen die Potenzialbarriere durch thermische Emission überwinden [Thu11]. Die Schottky-Barrierenhöhe wird also durch den Unterschied der Austrittsarbeit zwischen Metall und Halbleiter bestimmt und nicht durch Oberflächenprozesse. Der Widerstand des Metall-Halbleiter-Kontakts kann wenn überhaupt nur minimal (im Bereich des Rauschsignals) von der Umgebungsatmosphäre abhängen, wenn sich die Elektronenaffinität χ des Metalloxids durch die Adsorption von Oberflächendipolen verändert, (da $\Phi = (E_C - E_F)_{\text{Bulk}} + qV_S + \chi$; vgl. Abb. 2-2). Eine Ausnahme sind extrem dünne Sensorschichten, deren Dicke im Bereich der Elektrodendicke liegt, so dass die Wechselwirkung möglicher Oberflächendipole eine größere Auswirkung haben kann. Während der Gassensorik kann also davon ausgegangen werden, dass der elektrische Beitrag des Metall-Elektroden-Kontakts vernachlässigbar ist, wohingegen sich der bei der Gassensorherstellung festgelegte Kontaktwiderstand auf den Gesamtwiderstand und (bei kompakten Schichten) auch auf die Sensorempfindlichkeit auswirken kann. Ein weitaus größerer Effekt der Elektrode auf die Sensorik kann der chemische Beitrag sein; wie z.B. die katalytische Aktivität der Elektrode an der Kontaktposition (siehe unten) [Bar01]. Im Fall eines Ohmschen Kontakts ist die Austrittsarbeit des Metalls kleiner als die des n-Halbleiters, so dass der Leitungsbandrand des Metalloxids nach unten verbogen wird und das Fermi-Niveau dann im Leitungsband liegt. Alternativ kann die Halbleiteroberfläche auch besonders stark dotiert werden, so dass die Verarmungsschicht bzw. die Potenzialbarriere sehr klein wird und die Elektronen durch die Barriere tunneln können. D.h. die Elektronen können ohne Probleme vom Metall in das Metalloxid wandern und umgekehrt [Thu11].

2.2.2.6 Katalytische Effekte

Bei der Sensorreaktion können katalytische Effekte einerseits durch die Dotierung des Metalloxids mit Edelmetallen, andererseits aber auch durch die Kontaktierung mit der Elektrode auftreten. Die **Oberflächendotierung** des Metalloxids mit Metallen und/oder anderen Oxiden kann sich vorteilhaft auf die Sensorleistung auswirken (Verringerung von Ansprech-, Erholungszeit und Betriebstemperatur, Empfindlichkeits- und Selektivitätssteigerung; siehe Kap. 2.3.1.1). Zur Erklärung der Verbesserung der Sensoreigenschaften durch

Edelmetall-Dotierung sind in der Literatur zwei Mechanismen verbreitet, nämlich die elektronische und chemische Sensibilisierung (engl.: *spillover mechanism*). Der elektronische Mechanismus beruht auf der starken Elektronenakzeptorwirkung des oxidierten Additivs im Metalloxid: In der Nähe der Grenzfläche zwischen Metallzusatz und Metalloxid wird die Elektronen-verarmte Zone in einer oxidativen Gasatmosphäre vergrößert, was den Widerstand des dotierten Oxids erhöht. Unter reduzierenden Gasbedingungen wird das metallische Additiv reduziert und gibt die Elektronen wieder an den Metalloxidträger zurück. Der elektronische Mechanismus wird beispielsweise bei Ag- oder Pd-dotierten Systemen erwartet, da in diesen Fällen durch die Dotierung eine Vergrößerung der Austrittsarbeit des Metalloxids beobachtet wurde, die unter reduzierenden Bedingungen verschwand [Yam03], bzw. Ag oder Pd dafür bekannt sind, dass sie an Luft stabile Oxide wie Ag₂O oder PdO bilden, wohingegen sie durch brennbare Gase leicht zum Metall reduziert werden. Die Empfindlichkeitssteigerung des Sensors durch die Dotierung beruht demnach auf der Erhöhung des Sensorwiderstands an Luft. Allerdings können mit der elektronischen Sensibilisierung nicht die kinetischen und temperaturabhängigen Effekte der Dotierung erklärt werden, was hingegen durch den chemischen Mechanismus möglich ist [Fra06, Yam03, Wan10, Yam91].

Im Fall der chemischen Sensibilisierung (engl.: *spillover mechanism*) wird eine katalytische Oberflächenreaktion zugrunde gelegt: Da die Edelmetallcluster als bevorzugte Adsorptions- und Aktivierungszentren für Gase dienen, können die aktivierten Adsorbatfragmente auf das Metalloxid übergehen, um mit anderen Adsorbaten zu reagieren. Außerdem können auch Adsorbate vom Oxidträger zu den nahen Metalladditiven wandern, um dort katalytisch dissoziiert zu werden (engl.: *back-spillover effect*). Der chemische Mechanismus wird beispielsweise Pt-dotiertem SnO₂ zugeschrieben. Die Empfindlichkeitssteigerung des Sensors durch die Dotierung wird also durch die Zunahme der Umsatzrate der Gase erklärt, so dass das Metalladditiv keinen direkten Einfluss auf den Widerstand des Sensormaterials hat [Fra06, Yam03, Wan10, Yam91].

Auf die katalytische Aktivität des **Elektrodenmaterials** wird in Kap. 2.3.2.2 eingegangen. Zur Erklärung der chemischen Effekte an der Elektroden-Metalloxid-Grenzfläche werden in der Literatur verschiedene Gründe genannt. Da als Elektrodenmaterial gewöhnlich die Edelmetalle Platin oder Gold verwendet werden, sind im Prinzip die gleichen Mechanismen wie bei der Oberflächendotierung denkbar. Die Adsorbate können leichter auf dem Edelmetall adsorbieren bzw. aktiviert werden und zum nahen Metalloxid diffundieren, um mit anderen Adsorbaten zu reagieren. Dies führt zu einer höheren katalytischen Umsatzrate bzw. zu einem höheren Sensorsignal. Alternativ kann das Gas auch direkt an den Elektroden umgesetzt werden ohne das Metalloxid zu erreichen, so dass die Umsetzung nicht vom Sensor registriert wird, aber die Konzentration des Gases abnimmt. Dadurch wird die Sensorantwort geringer bzw. verfälscht [Bar01].

2.3 Einflüsse auf Gassensorik

Charakteristisch für einen Gassensor ist seine Sensoraktivität, die als Sensorantwort (Änderung des elektrischen Widerstands R) oder Empfindlichkeit/Sensorsignal (relative elektrische Widerstandsänderung S ; für oxidierende Gase $S = R_{\text{Zielgas}}/R_{\text{Luft}}$ bzw. für reduzierende Gase $S = R_{\text{Luft}}/R_{\text{Zielgas}}$) ausgedrückt wird [Gur07]. Aber auch seine Ansprechzeit (Zeit bis zum Erreichen von 90% des Endsignals bei Exposition mit dem Zielgas) und seine Erholungszeit (Zeit bis zum Wiedererlangen von 90% des Ausgangssignals bei Entfernung des Zielgases) sind wichtige Größen [Var03]. Bei den Gassensoren ist sowohl ein schnelles Ansprech- bzw. Erholungsverhalten als auch eine hohe Empfindlichkeit erwünscht. Zusätzlich sollte eine hohe Selektivität bzw. geringe Antwort auf Querempfindlichkeiten (wie z.B. Luftfeuchtigkeit) gewährleistet sein. Eine weitere Anforderung an den Gassensor ist die Langzeitstabilität des Sensorverhaltens, d.h. die Änderung des Grundwiderstands mit der Zeit sollte minimal sein, so dass ein stabiles und reproduzierbares Signal für einen Zeitraum von 2-3 Jahren (17000-26000 Betriebsstunden [Kor11]) gewährleistet ist. Außerdem ist eine niedrige Betriebstemperatur vorteilhaft, um den Energieverbrauch zu minimieren; es sei denn aus Gründen der Oberflächenchemie sind hohe Temperaturen nötig [Tie07]. Um den Ansprüchen gerecht zu werden, müssen die Eigenschaften des Gassensors auf die jeweilige Anwendung (Zielgas, Umgebungsbedingungen, Konzentrationsbereich) abgestimmt werden, da sowohl der Sensoraufbau, die chemischen und materiellen Eigenschaften des Sensormaterials als auch die Betriebsbedingungen gravierende Einflüsse auf das Gassensorverhalten haben können.

2.3.1 Sensormaterial

2.3.1.1 Chemische Eigenschaften

Viele Metalloxide zeigen mit unterschiedlichen Selektivitäten bzw. Sensitivitäten eine Änderung ihrer Leitfähigkeit bei Kontakt mit einem reduzierenden/oxidierenden Gas [Era04, Kan01, Tom03, Iva03]. Für die Anwendung als Gassensor sind allerdings noch andere Parameter wie z.B. Adsorptions-/Desorptionsfähigkeit, katalytische Aktivität, konstante Sauerstoffdiffusion, hohe chemische Stabilität, optimale Anzahl an Punktdefekten, möglichst große Bandlücke, stabile Oxidationszustände und thermodynamische Stabilität wichtig, die nicht von allen Metalloxiden gleich gut erfüllt werden [Kor07, Wan10]. So sind gewöhnlich n-Typ Halbleitermetalloxide besser als Gassensoren geeignet als p-Typen [Tie07, Kor07]. Des Weiteren werden Metalloxide der ersten und zweiten Hauptgruppe selten als Sensormaterial eingesetzt, da sie relativ inert sind und aufgrund ihrer hohen Bandlücken als Isolatoren schlecht elektrisch messbar sind. Übergangsmetalloxide haben zwar eine hohe katalytische Aktivität und weisen verschiedene stabile Oxidationsstufen auf, besitzen aber meist geringe strukturelle Stabilität, eine zu geringe Bandlücke und eine zu hohe Defektkonzentration im Bulk. Da durch die zahlreichen stabilen Oxidationsstufen die chemischen Prozesse sehr kompliziert werden können, werden gewöhnlich nur Übergangsmetalloxide im höchsten Oxidationszustand (d^0 -Elektronenkonfiguration, z.B. WO_3) als Gassensoren eingesetzt. Bei den Metalloxiden der Hauptgruppen nach den Übergangsmetallen werden ebenfalls nur Oxide mit vollen d-Orbitalen (d^{10} -Elektronenkonfiguration) als Gassensormaterial eingesetzt [Kor07, Wan10].

Der Oxidationszustand des Metalloids kann von der Präparationsmethode und der Vorbehandlung des Sensors abhängig sein, so dass beispielsweise bei der Herstellung von SnO_2 -Schichten durch Radiofrequenzsputtern (RF-Sputtern; engl.: *radio frequency sputtering*) das Suboxid SnO mitentstehen kann [Bit03].

Eine Erhöhung der Sensitivität kann erreicht werden, indem **Mischoxide** (z.B. $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ [Cos03]) eingesetzt werden, deren katalytische Aktivität sich ergänzt [Kor07, Wan10]. Zusätzlich zur Empfindlichkeit kann durch Verwendung von Mischoxiden (z.B. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$) auch die Selektivität gesteigert werden (Abb. 2-7, Abb. 2-8) [Iva03].

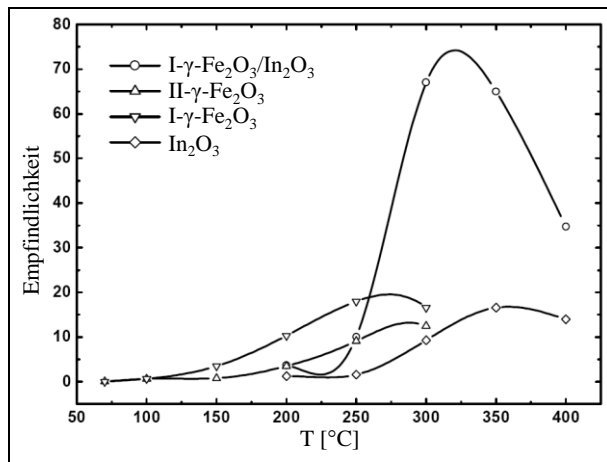


Abbildung 2-7: Vergleich der Sensorempfindlichkeit von In_2O_3 , Fe_2O_3 und deren Mischoxid auf Ethanol (100 ppm, RH 30%). „Republished with permission of Elsevier B.V., from [Iva03]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

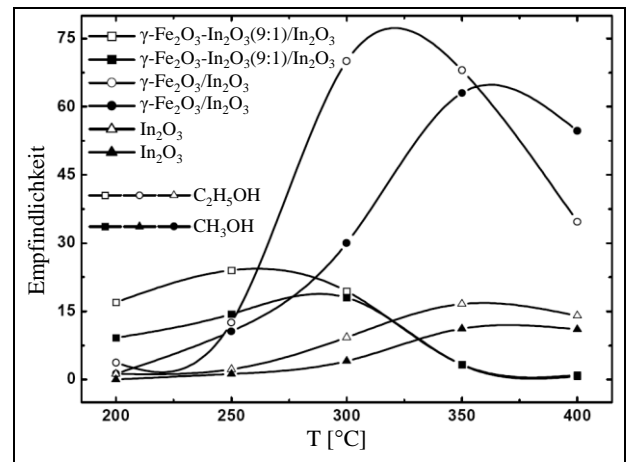


Abbildung 2-8: Vergleich der Sensorselektivität von In_2O_3 und dem Mischoxid $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bzgl. Ethanol und Methanol (100 ppm, RH 30%). „Republished with permission of Elsevier B.V., from [Iva03]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Um das Gassensorverhalten zu verbessern, kann statt Mischoxiden auch ein **dotiertes Metalloxid** verwendet werden. Dazu werden Edelmetalle wie z.B. Pt, Pd, Ag oder Cu in einem Bereich von 0,1 bis 5 wt% im Oxid fein verteilt, um als Katalysator für die chemische Reaktion zwischen der Gasatmosphäre und dem Metalloxid zu dienen [Tie07]. Diese Additive können nicht nur die Empfindlichkeit, Selektivität und Langzeitstabilität steigern, sondern auch die Temperatur der optimalen Gasantwort und die Ansprech- bzw. Erholungszeit durch elektronische und/oder chemische Wechselwirkung mit dem Metalloxid erniedrigen. Allerdings ist der Effekt der Dotierung auf den Metalloxidsensor sehr stark von zahlreichen Parametern der Additive abhängig, wie z.B. Partikel-/Kristallgröße, Beschaffenheit, Oxidationszustand, Verteilung auf/in der Metalloxidoberfläche, Konzentration. Diese Faktoren können sich wiederum auf zahlreiche Parameter des Metalloxids auswirken, wie z.B. Konzentration der freien Ladungsträger, Porosität, Stöchiometrie, Oberflächenarchitektur, Sinterverhalten, katalytische Aktivität, Korngröße. Demnach kann je nach Wahl der Betriebstemperatur und der Dotierungsmethode auch eine Verschlechterung der Sensorantwort auftreten [Kor03, Cho10, Wan10, Fra06].

2.3.1.2 Materialeigenschaften

Abgesehen von den chemischen Eigenschaften des Sensormaterials haben auch die Oberflächeneigenschaften und die Kristalleigenschaften des Sensormaterials einen großen Einfluss auf das Gassensorverhalten. Aufgrund der Adsorption der Gasmoleküle auf der Sensoroberfläche hat diese als erster Kontakt zu dem Zielgas eine Rezeptorfunktion, wohingegen die Mikrostruktur des Metalloxids zur Umwandlung (engl.: *transducer function*) der molekularen Information in ein makroskopisches Signal, der elektrischen Widerstandsänderung, dient [Fra06].

Für eine hohe Sensorempfindlichkeit sollte die **aktive Oberfläche** bzw. das **Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis** des Metalloxids möglichst groß sein, damit viele Gasmoleküle gleichzeitig detektiert werden können. Dies kann entweder durch kleine Kristallgrößen oder erhöhte **Porosität** erreicht werden [Wan10]. Trotz der Maximierung der Oberfläche durch kleine Poren, sollte die Porengröße dennoch groß genug sein, damit eine effiziente Gasdiffusion bzw. ungehinderte Adsorption und Desorption des Gases an den Porenwänden möglich ist. Angesichts des Adsorptionsquerschnitts und des molekularen Durchmessers von Gasen (siehe Tab. 2-1) haben sich Mesoporen¹¹ als am vorteilhaftesten erwiesen [Tie07]. Allerdings spielt der Einfluss der Porosität auf die Empfindlichkeit nur bei Dickschichtgassensoren eine gravierende Rolle. In diesem Fall kann durch die Abstimmung der Porengröße auf das Zielgas ebenfalls die Selektivität erhöht werden, da sich der Gastransportprozess in den Mesoporen gemäß der Knudsen Diffusion¹² je nach molarer Gasmolekülmasse M, Porenradius r und der Temperatur T unterscheidet (D_K : Diffusionskoeffizient; R: universelle Gaskonstante) [Tie07]:

$$D_K = \frac{4}{3} r \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (2-19)$$

Tabelle 2-1: Eigenschaften von Gasmolekülen.

Gas	Moleküldurchmesser [nm]	Mittlere freie Weglänge ¹³ bei 25°C, 1 bar [nm]	Mittlere freie Weglänge ¹³ bei 300°C, 1bar [nm]	Adsorptionsquerschnitt [nm ²]
N ₂	0,364 [Shi99]	70	134	0,130-0,200 [Low04]
CO ₂	0,330 [Shi99]	85	164	0,14-0,220 [Low04]
H ₂ O	0,265 [Iva07]	132	254	0,06-0,19 [Low04]
O ₂	0,364 [Shi98] 0,346 [Shi99]	70 77	134 149	0,13-0,20 [Low04]
H ₂	0,275 [Shi98] 0,289 [Shi99]	123 111	236 213	
CH ₄	0,419 [Shi98] 0,380 [Shi99]	53 64	101 123	
C ₂ H ₅ OH	0,64 [Shi98] 0,446 [Iva07]	23 47	43 90	0,283 [Mcc67] 0,46 [Nad09]

Demnach bewegen sich schwere Moleküle langsamer durch die poröse Schicht als Leichte, was zu unterschiedlichen Konzentrationsgradienten in den Poren führt. Folglich können die leichteren Gase in der Tiefe der Poren besser detektiert werden, so dass die Sensorselektivität für die leichteren Gase zunimmt [Tie07]. Beispielsweise sind bei porösen SnO₂-Dickschichtgassensoren die inneren Regionen empfindlicher auf H₂ als die Schichtoberfläche. Für Ethanol gilt das Gegenteil, da es größer und schwerer ist als die Sauerstoffmoleküle (Tab. 2-1) und deshalb die Sauerstoffadsorption begünstigter ist (siehe Abb. 2-9) [Shi98]. Bei der

¹¹ Porengröße d: Mesoporen: 2 nm < d < 50 nm. Makroporen: d ≥ 50 nm. Mikroporen: d ≤ 2 nm [Sin85].

¹² Die Knudsen Diffusion beschreibt den Gastransportprozess in Poren eines kleineren Durchmessers als die mittlere freie Weglänge der Moleküle (2 ≤ r < 100 nm). In diesem Fall sind Stöße zwischen den Molekülen und der Porenwand wahrscheinlicher als Stöße der Moleküle untereinander. Mit zunehmendem Porenradius (r > 25 nm) steigt der Anteil der molekularen Gasdiffusion, die nur von Stößen zwischen den Molekülen ausgeht. In kleinen Poren (r < 2 nm) dominiert die Oberflächendiffusion/Konfigurable Diffusion, bei welcher die Wechselwirkung zwischen den Porenwänden und den Gasmolekülen gasspezifisch ist [Tie07].

¹³ Die mittlere freie Weglänge ℓ wurde aus den Moleküldurchmessern nach $\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$ berechnet (k_B : Boltzmann Konstante; T: Temperatur; d: Moleküldurchmesser; p: Druck) [Atk06].

Steuerung der Selektivität durch die Porengrößen muss allerdings berücksichtigt werden, dass je nach Syntheseweg keine einheitlich großen Poren entstehen, sondern eine Porenradienverteilung vorhanden ist. Die Porenform (z.B. zylindrisch, keil-, spalt-, birnenförmig) kann ebenfalls je nach Synthese variieren und dazu führen, dass die Poren für die Gassorption inaktiv werden. Beispielsweise kann bei birnenförmigen Poren der Poreneingang durch adsorbierte Gasmoleküle blockiert werden, so dass das Poreninnere für die Gasdetektion unbrauchbar wird. Außerdem besteht bei der Synthese von mesoporösen Metalloxiden das Problem, dass die Porenstrukturen durch die Entfernung der strukturdirigierenden Substanz bei hohen Temperaturen kollabieren können [Wan10].

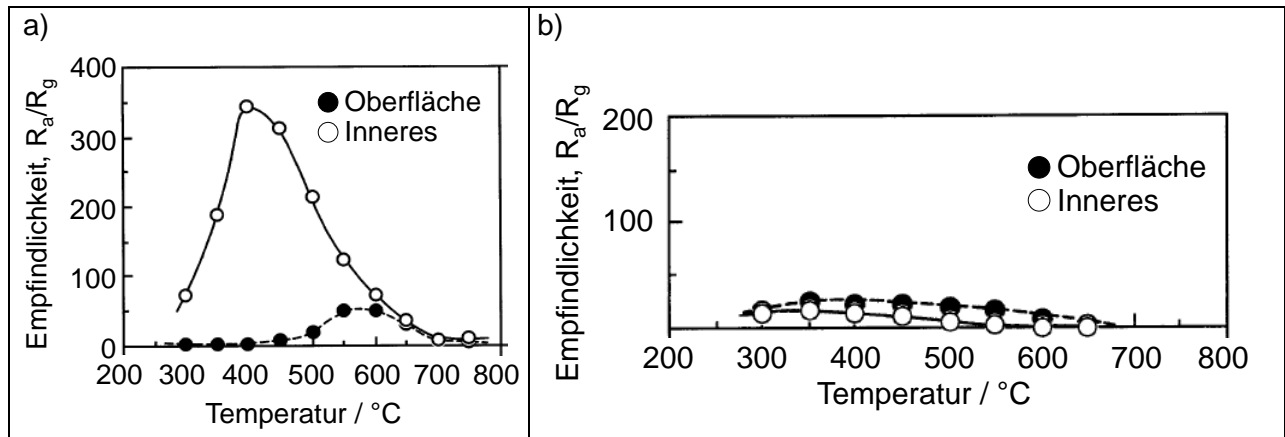


Abbildung 2-9: Vergleich der Sensorempfindlichkeit der Oberfläche und des Inneren eines porösen SnO_2 -Dickschichtensors auf a) 2,0% H_2 und b) 1000 ppm EtOH (spezifische Oberfläche $75,0 \text{ m}^2/\text{g}$; Schichtdicke 250-300 μm). „Republished with permission of Elsevier Science S.A., from [Shi98]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Aufgrund der besseren Leistung werden keine Einkristalle, sondern polykristalline Metalloxide als Gassensoren verwendet [Era04]. Daher können die Kristallgröße und die **Interkonnektivität** der Kristalle des Sensormaterials auch einen gravierenden Einfluss auf das Gassensorverhalten haben, weil sie das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und das elektrische Leitvermögen des Oxids bestimmen. Da die Kristalle (Körner) zu Partikeln aggregiert oder agglomeriert¹⁴ sind, unterscheidet sich je nach Synthese bzw. Kalzinierungsbedingungen der Aggregationsgrad bzw. die Interkonnektivität im Metalloxid. Dabei liegen die Kristalle entweder nebeneinander vor und können über Korngrenzenkontakte elektrisch leiten oder sie agglomerieren und sind über Kornengen (Kornhalse) miteinander verbunden. Im Fall von Korngrenzenkontakten müssen die leitenden Elektronen die Oberflächenpotenzialbarriere der jeweiligen Korngrenze überwinden, wohingegen sie sich bei Kornhälsen durch einen Kanal in der Raumladungsschicht zwischen den Körnern bewegen [Yam91]. Der Aggregationsgrad kann sich auf den Grundwiderstand des Oxids auswirken. In der Literatur [Pag99] ist z.B. der Grundwiderstand bei höherem Aggregationsgrad geringer (SnO_2 -Pressling (3D): dreidimensional aggregiert, Kristallgröße 20 nm, $R_{100^\circ\text{C}, \text{Luft}} = 370 \Omega$; SnO_2 -Pressling (2D): zweidimensional aggregiert, Kristallgröße 4 nm, $R_{100^\circ\text{C}, \text{Luft}} > 10^8 \Omega$), da die Wechselwirkung mit der Luft nur an der Oberfläche der Aggregate stattfinden kann und nicht an der Kristalloberfläche, so dass der Blockierungseffekt durch die Verarmungszone und damit der elektrische Widerstand bei höherem Aggregationsgrad geringer ist.

¹⁴ Wenn sich Feststoffpartikel zu einem größeren Gebilde zusammenlagern, wird das als Aggregation oder Agglomeration bezeichnet. Bei Aggregaten sind die attraktiven Kräfte zwischen den einzelnen Teilchen relativ schwach und wieder lösbar, wohingegen bei Agglomeraten sehr starke attraktive Kräfte bestehen, die nur durch die Zerstörung der Struktur der einzelnen Teilchen wieder trennbar sind [Mül96].

Der Einfluss der **Kristallgröße** D auf den elektrischen Widerstand bzw. die Gassensorik ist bei Korngrenzenkontakten nicht grundlegend vorhanden, wohingegen bei Kornhälsen eine Abhängigkeit besteht, da die Breite der Elektronenkanäle in der Raumladungsschicht L von der Halsgröße abhängt (Abb. 2-10): Wenn die Kristalle sehr viel größer sind als die Dicke der verarmten Randschicht L ($D \gg 2L$), wird die Leitfähigkeit durch die Korngrenzen kontrolliert (engl.: *grain boundary-control*). Die Hälsen zwischen den verbundenen Kristallen kontrollieren das Leitvermögen, wenn die Körner kleiner werden bzw. das Verhältnis von Verarmungsschicht zu Kristallvolumen größer wird ($D \geq 2L$) (engl.: *neck-control*). Wenn die Körner so klein sind, dass sie vollständig an leitenden Elektronen verarmt sind ($D < 2L$), ist das Leitvermögen durch das Korn an sich kontrolliert, wodurch die Gasempfindlichkeit drastisch ansteigt (engl.: *grain-control*) [Yam91]. Dieser Korngrößeneffekt wurde von Singh *et al.* für In_2O_3 -Gassensoren und Ethanol gezeigt: Durch die Verkleinerung der Kristalle verbesserte sich aufgrund der größeren Oberfläche sowohl die Sensorempfindlichkeit als auch die Ansprechzeit. Der rapide Anstieg der Gassensitivität bei Nanopartikelgrößen von 15-5 nm resultiert dadurch, dass die Kristallgröße in der Größenordnung der Debye-Länge L_D (für In_2O_3 etwa 3 nm) liegt und das Verhältnis von Verarmungsrandzone zu Kristallvolumenanteil (Bulk) durch die Reduktion der Kristallgröße ansteigt [Sin07]. Allerdings bedeuten kleinere Kristallgrößen nicht zwangsläufig eine höhere Gassensitivität. Wenn die Porosität durch kleinere Kristalle abnimmt, kann dies auch zu einer geringeren Gasempfindlichkeit des Sensors führen [Tie07].

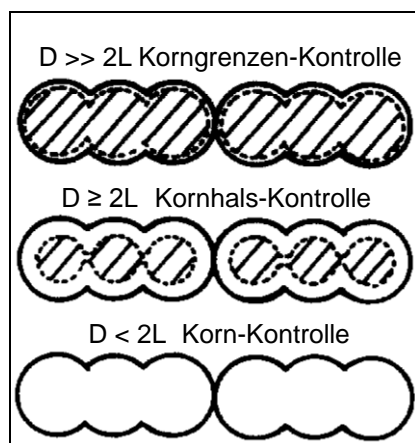


Abbildung 2-10: Modell der Korngrößeneffekte (D : Kristallgröße; L : Tiefe der Oberflächenraumladungsschicht; schraffiert: Kernregion (niedriger Widerstand); ungeschraffiert: Raumladungsschicht (hoher Widerstand)). „Republished with permission of Elsevier Sequoia, Lausanne, from [Yam91]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Anstatt die Kristallgröße des Oxids der Größenordnung der **Debye-Länge** L_D anzupassen, kann durch gezielte Dotierung mit bestimmten Elementen die Debye-Länge auf die Kristallgröße abgestimmt werden, um eine hohe Gassensitivität zu erzielen. Wenn beispielsweise trivalente Ionen wie Al^{3+} in ein SnO_2 -Kristallgitter dotiert werden, sinkt die Ladungsträgerkonzentration, so dass die Debye-Länge des SnO_2 steigt. Im Gegensatz dazu senken dotierte pentavalente Ionen wie Sb^{5+} die Debye-Länge des SnO_2 . In Luft besitzen die Kristalle des Metalloxidsensors eine Elektronen-verarmte Raumladungsschicht L in der Oberflächenregion als Folge der Sauerstoffadsorption, woraus eine Oberflächenpotenzialbarriere an den Kristallgrenzen resultiert. Sowohl die Tiefe der Oberflächenraumladungsschicht als auch die Höhe der Potenzialbarriere werden von der Debye-Länge und der Oberflächenladung der chemisorbierten Sauerstoffspezies kontrolliert. Bei der Reaktion des Metalloxidsensors mit einem reduzierenden Zielgas wie H_2 sinkt die Anzahl der adsorbierten Sauerstoffspezies, so dass die Dicke der Oberflächenraumladungsschicht geringer wird. Wenn also

der Kristalldurchmesser des Oxids 2L oder weniger beträgt, ist der gesamte Kristall an Elektronen verarmt, so dass sich die Gassensitivität des Sensors auf ein reduzierendes Gas mit der Kristallgröße ändert. Beispielsweise zeigte Al-dotiertes SnO_2 ($L_D \sim 90$ nm) eine sehr hohe Empfindlichkeit auf H_2 bei einer Kristallgröße $D = 19$ nm, während das undotierte SnO_2 ($L_D \sim 3$ nm) bei dieser Größe nur eine mäßige Empfindlichkeit aufwies. Auf der anderen Seite zeigte Sb-dotiertes SnO_2 ($L_D < 3$ nm) fast keine Sensitivität im untersuchten Kristallgrößenbereich von ~ 3 -20 nm. Allerdings wurde bei dieser Untersuchung davon ausgegangen, dass die katalytischen Eigenschaften der Additive bei der H_2 -Gassensorik keine Rolle spielen [Xu91, Yam91]. Bei komplexeren Sensorreaktionen wie z.B. der Ethanolensorik müssen die katalytischen Effekte der Additive berücksichtigt werden, da die Ethanol-Empfindlichkeit durch die Zugabe von basischen Additiven wie La gefördert wird, während sie bei aciden Additiven sinkt [Xu91].

Die Kontrolle der **Kristallmorphologie** ist eine weitere Möglichkeit die Sensorsensitivität und Selektivität zu steuern, da durch die Kristallform festgelegt wird, welche Kristallfläche dem Zielgas ausgesetzt wird bzw. wie viele Atome an den Kanten und Ecken des Kristalls sitzen [Wan10]. Dabei zeigten Kristallflächen mit erhöhter Energie bzw. hoher Reaktivität eine höhere Sensoraktivität [Gur11]. In Abb. 2-11 ist z.B. die EtOH-Empfindlichkeit von ZnO in Abhängigkeit von der Kristallform gezeigt, wobei die Unterschiede in der Sensoraktivität auf die Chemisorptionsfähigkeit der verschiedenen Kristallflächen zurückgeführt werden. So hat die Zn-terminierte Oberfläche die größte Chemisorptionsfähigkeit und damit die höchste Empfindlichkeit [Han09].

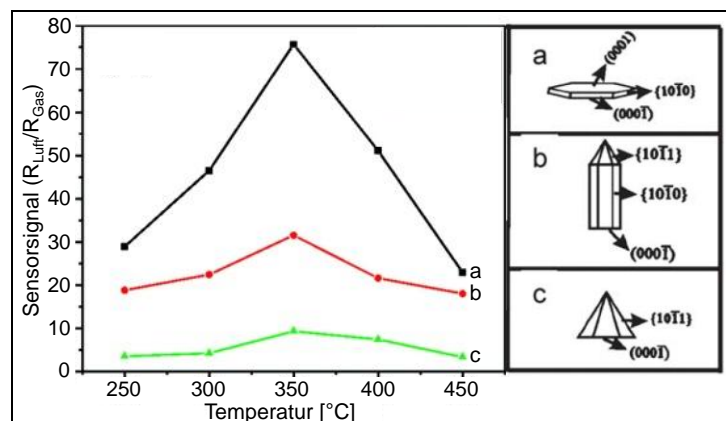


Abbildung 2-11: Empfindlichkeit von ZnO auf 300 ppm Ethanol in Abhängigkeit der Kristallmorphologie (a) Flocke; b) Säule; c) Pyramide). „Reprinted (adapted) with permission from [Han09]. Copyright © 2009 American Chemical Society; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Die Effekte der einzelnen Materialeigenschaften auf die Gassensorik lassen sich nicht voneinander trennen, da die Kristallgröße, die Porosität und die Kristallverbundenheit bei der Synthese des Metalloxids nur schwierig einzeln kontrollierbar sind [Tie07].

2.3.1.3 Schichteigenschaften

Von Seiten der Schichteigenschaften des Sensors können die **Schichtdicke**, **Schichtqualität** und **Porosität** der Schicht einen Einfluss auf die Gassensorik ausüben. Bei der Sensorschicht muss zwischen poröser bzw. kompakter Schicht und Dünn- bzw. Dickschicht unterschieden werden. Die poröse Schicht tritt hauptsächlich bei Dickschichtsensoren (Schichtdicke: mehrere Mikrometer, hergestellt durch Siebdruckverfahren oder Suspensionsverfahren) auf, während die kompakte Schicht vorzugsweise bei Dünnschichtsensoren (Schichtdicke: 20-1000 nm) entsteht, die durch Gasphasenabscheidung (CVD, PVD) aufgebracht werden. Dick-

schichtsensoren besitzen in der Regel eine bessere Empfindlichkeit auf reduzierende Gase als Dünnschichtsensoren, wohingegen bei oxidierenden Gasen kein Unterschied vorhanden ist. Der Einfluss der Porosität auf die Gassensorik wurde bereits in Kap. 2.3.1.2 beschrieben. Bei kompakten Schichten hängt die Gassensitivität des Sensors von der Schichtdicke ab. Diese sollte in der Größenordnung der Elektronen-verarmten Oberflächenraumladungsschicht liegen, damit eine hohe Gasempfindlichkeit besteht. Verglichen mit porösen Schichten ist bei den kompakten Schichten die größere Beständigkeit gegen Alterung vorteilhaft. Als Nachteil überwiegt allerdings die schlechtere Empfindlichkeit. Deshalb wäre eine poröse Dünnschichtbeschichtung (wie z.B. rheotaxiales Wachstum und thermale Oxidation (engl.: *rheotaxial growth and thermal oxidation, RGTO*)) am vielversprechendsten [Sim01]. Die Schichtqualität ist ein entscheidender Faktor, da sie die Effekte der Mikrostruktur auf die Gassensorik aufheben kann. Vor allem bei der Dickschichtherstellung besteht die Gefahr der Bildung von Rissen durch den Trocknungs- und Kalzinierungsprozess [Tie07].

2.3.2 Messwandler

2.3.2.1 Reaktionsbeiträge

Der Messwandler kann einen Einfluss auf die Gassensorik haben, da er im beheizten Zustand auch ohne sensitive Metalloxidschicht eine Umsetzung des Zielgases bewirken kann. Beispielsweise wurden in Abb. 2-12 die CO-Umsätze der einzelnen Komponenten eines MOS-Gassensors mit denen des kompletten Gassensors verglichen. Wie zu sehen ist, zeigte das Aluminiumoxidsubstrat keine CO-Umsetzung, während bei dem Substrat mit sensitiver Schicht (ohne Elektroden und Heizung) eine starke feuchtigkeitsunabhängige Umsetzung erkennbar war. Der Messwandler (d.h. das Aluminiumoxidsubstrat mit Elektroden und Heizung) wies signifikante CO-Umsetzung auf, die mit steigender Luftfeuchtigkeit abnahm. Die größte CO-Umsetzung konnte jedoch beim kompletten Sensor (d.h. dem Messwandler mit sensitiver Schicht) festgestellt werden, wobei diese mit steigender Feuchtigkeit geringer wurde. Bei der Addition der CO-Umsetzungen der einzelnen Sensorteile (Substrat/Elektroden/Heizung/Sensorschicht) aus Abb. 2-12 ergibt sich nicht der Verlauf der CO-Umsetzung des kompletten Gassensors, was beweist, dass die Umsetzung der sensitiven Schicht durch die Anwesenheit des Messwandlers beeinflusst wird [Kap01].

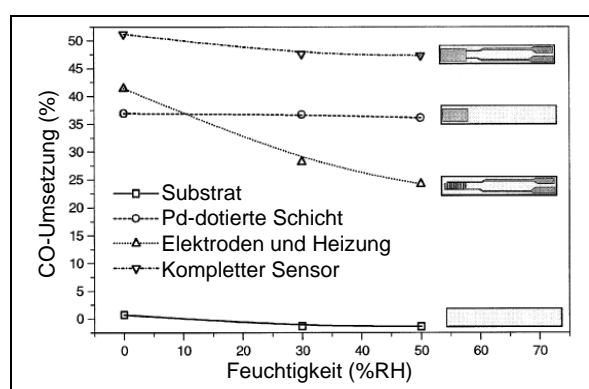


Abbildung 2-12: CO-Umsetzung in synthetischer Luft an den einzelnen Teilen (Aluminiumoxidsubstrat, Aluminiumoxidsubstrat mit Elektroden und Heizung, Aluminiumoxidsubstrat mit sensitiver Schicht ohne Elektroden und Heizung, kompletter Sensor) eines Pd-dotierten SnO_2 -Dickfilmgassensors in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit bei 238°C. „Republished with permission of Elsevier Science B.V., from [Kap01]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

2.3.2.2 Elektrodeneigenschaften

Die Gassensorik kann sowohl durch das **Elektrodenmaterial** als auch durch die Elektrodengeometrie beeinflusst werden. Das Elektrodenmaterial kann einen katalytischen Effekt auf die Sensorreaktion bewirken, was beispielsweise beim Vergleich der Sensorik (H_2 , CO, CH_4) eines SnO_2 -Dickfilmgassensors mit zwei verschiedenen Elektroden (aus Silber bzw. Gold) nachgewiesen wurde. Dabei wurde eine (etwa 62,5% bzw. 42,6%) höhere Empfindlichkeit auf H_2 bzw. CO für den Sensor mit der Silberelektrode beobachtet, was mit der katalytischen Aktivität der Silberelektrode und der Ag-Autodotierung während der Kalzinierung bei 550°C durch Ag-Diffusion aus der Elektrode in die SnO_2 -Schicht begründet wurde. Alternativ kann die Silberwanderung auch bei der Betriebstemperatur von 350°C stattgefunden haben, da Ag im Temperaturbereich von 300 – 400°C sehr mobil ist [Mis94]. Beim Vergleich der CO-Empfindlichkeit eines Pt-dotierten Dickschichtensors in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials aus (Platin bzw. Gold) wurde im betrachteten Temperaturbereich von 230 – 420°C eine höhere Gassensitivität bei dem Sensor mit der Platinelektrode gemessen [Sim01].

Die Variation der **Elektrodengeometrie** kann die Sensoreigenschaften von Dünnsfilmsensoren verändern [Sim01]. So wurde beispielsweise nachgewiesen, dass interdigitierte Elektrodenstrukturen zu einer besseren Sensorantwort führen als parallele Elektroden [Jim02]. Außerdem kann durch die Variation des Elektrodenabstands oder der Elektrodenbreite die Selektivität eines Sensors verändert werden [Hoe97].

2.3.3 Betriebsbedingungen und äußere Einflüsse

Die **Betriebstemperatur** des Metalloxidsensors ist der wichtigste Einfluss auf die Gassensorik, da Prozesse wie Gasadsorption bzw. -desorption, Diffusion und damit auch die Oberflächenbedeckung temperaturabhängig sind. Außerdem beeinflusst die Temperatur die Stöchiometrie des Metalloxids und die ablaufenden chemischen Reaktionen. Zusätzlich hat die Temperatur einen Effekt auf die physikalischen Eigenschaften des halbleitenden Sensormaterials wie die Ladungsträgerkonzentration, Debye-Länge und Austrittsarbeit. Zusammengefasst kann sich die Wahl der Betriebstemperatur des Sensors sowohl auf die dynamischen Eigenschaften (wie Ansprech- bzw. Erholungszeit) als auch auf die Empfindlichkeit und Leitfähigkeit auswirken [Era04].

Änderungen des Sensormaterials aufgrund von z.B. Alterung, Abnutzung, Phasenumwandlung, Strukturumformung, Vergiftung, Schmutz und Umgebungsänderungen (Feuchtigkeit, Temperatur) können die Langzeitstabilität des MOS-Gassensors beeinflussen: Wenn Gasmoleküle bei der Betriebstemperatur des Sensors (z.B. als Schwefel oder Kohlenstoff) irreversibel auf der Oberfläche adsorbieren, führt dies zu einer partiellen oder vollständigen Desaktivierung bzw. **Vergiftung** des Sensors, so dass die Empfindlichkeit drastisch sinkt. Die relative **Luftfeuchtigkeit** kann zwischen 10 und 100% schwanken, so dass sie einen starken Einfluss auf den Grundwiderstand ausüben kann und die Sensorkalibrierung dadurch ungültig wird. Bei nanokristallinen Oxiden führt die **Alterung** des Oxids durch die kontinuierliche Beheizung auf die Betriebstemperatur zu einem Drift des Grundwiderstands und einer Änderung des Sensorverhaltens. Beispielsweise wurde bei einem gesinterten SnO_2 -Sensor in drei Jahren Betrieb ein Kristallwachstum von 5–15 nm auf 20–40 nm beobachtet, was zu einer Änderung der Bandlücke, der Konzentration der Punktdefekte und der Kristallflächen führt. Folglich verändern sich die Adsorptions-, Korngrenzen-, und Katalyseeigenschaften des Oxids [Kor11]. Das Verhalten eines Gassensors ist also auch von den Umgebungs- bzw. Betriebsbedingungen und der Vorgeschichte des Sensors abhängig.

2.4 Operando Spektroskopie

2.4.1 Gründe für *operando* Studien

Im Forschungsbereich der halbleitenden Metalloxidgassensoren bezeichnet der Begriff *operando* Spektroskopie die Untersuchung der Gassensorik durch die Kombination einer *in situ* spektroskopischen Studie an einem aktiven Sensorelement mit der gleichzeitigen Erfassung seines Sensorwiderstands und der Gaszusammensetzung. Indem diese Messungen an derselben Probe und im selben Experiment durchgeführt werden, ist es möglich eine Korrelation zwischen dem Sensorverhalten, der Gaszusammensetzung, Änderungen des Sensormaterials und dessen Oberflächenadsorbaten aufstellen. Derzeit werden *operando* Studien als die beste Möglichkeit angesehen, um etwas über den Sensormechanismus zu lernen. Eines der Hauptprobleme der Forschung und Entwicklung im Bereich der Gassensoren ist das Fehlen von experimentellen Informationen (phänomenologisch und spektroskopisch), die unter realen Betriebsbedingungen der Sensoren erhalten wurden. Beispielsweise existiert bisher kein überzeugender spektroskopischer Beweis für die Ionosorption von Sauerstoff unter realen Betriebsbedingungen. Der Reduktions-Reoxidationsmechanismus wurde zwar durch zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten bestätigt, aber nur selten unter realistischen Bedingungen. Ein Kritikpunkt dieses Mechanismus ist z.B. die Tatsache, dass nach der CO-Detektion der Sensorwiderstand auch ohne gasförmige Sauerstoffumgebung wieder zunehmen kann, obwohl die Sauerstofffehlstellen unter diesen Bedingungen nicht wieder aufgefüllt werden können. Außerdem ist die Kinetik des Sauerstoffaustauschs an der Oberfläche nur sehr langsam, wohingegen die Sensoren sehr schnell auf Gase reagieren. Ein weiterer Streitpunkt ist die Funktion der Sauerstofffehlstellen als Elektronendonatoren: Je nach Bedingungen müssen die Sauerstofffehlstellen nicht ionisiert vorliegen oder sie müssen zur Ionisierung erst in Richtung Bulk diffundieren. Letzteres würde wegen des niedrigen Diffusionskoeffizienten dieses Prozesses nur sehr langsam passieren [Gur07].

2.4.2 Operando Raman-Spektroskopie

Zur *operando* Studie der Gassensorik wurden bereits zahlreiche Methoden eingesetzt (siehe [Gur07]). Ein zentraler Punkt im Gassensormechanismus ist die Rolle des Sauerstoffs. Allerdings sind nur wenige Methoden gut geeignet, um anionische Sauerstoffspezies direkt unter *operando* Bedingungen nachzuweisen. Geeignete Methoden zur Untersuchung der Reaktion zwischen Sauerstoff und Gassensor wären beispielsweise EPR (engl.: *electron paramagnetic resonance*), Raman-Spektroskopie, XANES (engl.: *X-ray Absorption Near Edge Structure*), oder Festkörper-NMR (engl.: *nuclear magnetic resonance*). Im Fall der Raman-Spektroskopie existieren bisher noch keine wahren *operando* Gassensormessungen. Bisherige Studien von der Gruppe Lucazeau *et al.* [Pag99, Bou01] beschränkten sich auf die Kombination von elektrischen und *in situ* Raman-spektroskopischen Messungen an Metalloxidpellets ohne Analyse der Gaszusammensetzung [Bar07].

2.5 Indium(III)-oxid

2.5.1 Eigenschaften

2.5.1.1 Chemische Eigenschaften

Indium(III)-oxid (In_2O_3) ist das stabilste Oxid des Indiums. Weitere bekannte Oxide wie Indium(I)-oxid (In_2O) und Indium(II)-oxid (InO) sind nur in der Gasphase oder Matrix stabil. Durch das Erhitzen von Indiumsalzen wie z.B. Indiumhydroxid, -nitrat, -carbonat, -sulfat oder metallischem Indium in Luft kann das In_2O_3 hergestellt werden, welches bis $\sim 2000^\circ\text{C}$ stabil ist [Dow93]. Zwar gilt das In_2O_3 als amphoter, dennoch überwiegt eher der basische Charakter des Oxids [Per05]. Außerdem besitzt das In_2O_3 einen hohen ionischen Charakter [Ago09].

2.5.1.2 Kristallstruktur

Metastabile Modifikationen des Indium(III)-oxids wie z.B. die Korund-Modifikation (Raumgruppe 167, $R\bar{3}c$; Punktgruppe D_{3d}), die im rhomboedrischen Kristallsystem (engl.: *rhombohedral*, *rh*) vorliegt, sind oberhalb von 650°C instabil, so dass sie sich irreversibel in den thermodynamisch stabilsten Bixbyit-Typ umwandeln [Wan08, Gur08]. Diese Bixbyit-Modifikation (Raumgruppe 206, $\text{Ia}\bar{3}$; Punktgruppe T_h) des In_2O_3 liegt im kubisch-raumzentrierten Kristallsystem (engl.: *body-centered cubic*, *bcc*) vor. Die Einheitszelle besteht aus 8 Indium-Kationen mit S_6 -Symmetrie, 24 Indium-Kationen mit C_2 -Symmetrie und 48 Sauerstoffanionen mit C_1 -Symmetrie [Wan08]. Demnach existieren im Kristallgitter zwei Arten nicht-äquivalenter Indium-Gitterplätze und nur ein Typ von Sauerstoff-Plätzen. Jedes Indiumkation ist von 6 Sauerstoffanionen in nahezu kubischer Anordnung umgeben, wohingegen der Sauerstoff jeweils vierfach koordiniert vorliegt. Im Gegensatz zu den C_2 -symmetrischen Indiumkationen sind bei den Indium-Kationen mit S_6 -Symmetrie die In-O-Abstände im Würfel jeweils äquidistant. Im idealen Kristall sind jeweils zwei Ecken der Würfel nicht von Sauerstoffatomen besetzt. Diese unbesetzten Positionen werden in der Literatur gewöhnlich als Zwischengitterpositionen angesehen. Im Fall der S_6 -Symmetrie liegen diese Zwischengitterpositionen auf einer Raumdiagonalen des Würfels, wohingegen sie sich bei C_2 -Symmetrie auf einer Flächendiagonalen befinden (Abb. 2-13) [Mar66].

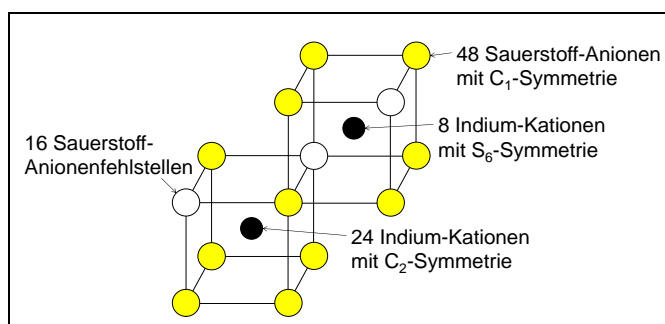


Abbildung 2-13: Schematischer Strukturausschnitt der beiden nicht-äquivalenten Indium-Positionen in der $\text{bcc-In}_2\text{O}_3$ -Einheitszelle [Kom07]. „Copyright © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

2.5.1.3 Stöchiometrie

In_2O_3 besitzt eine Nichtstöchiometrie von $< 1\%$ ($\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, $0 < x < 0,03$), was auf Sauerstofffehlstellen und nicht auf Zwischengitterindiumatome zurückgeführt wird [Lan07]. An der Oberfläche kann das Sauerstoff-

defizit noch gravierender sein: Bei der XPS-Untersuchung des Oberflächendefektanteils eines durch Sprüh-Pyrolyse hergestellten In_2O_3 -Films wurde von Golovanov *et al.* eine drastische Abnahme der stöchiometrischen Sauerstoffatomkonzentration in der nahen Oberflächenumgebung beobachtet, wobei das O/In-Verhältnis ~ 1 beträgt. Erst bei sehr hohen Temperaturen ($> 1000^\circ\text{C}$) kann das In_2O_3 -Stöchiometrieverhältnis auf der Oberfläche durch den Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase dem idealen Verhältnis angenähert werden [Gol05].

2.5.1.4 Elektrische Leitfähigkeit

Aufgrund seiner Bandlücke und seines Sauerstoffdefizits gilt In_2O_3 als **n-halbleitendes** Metalloxid. Der Ursprung der hohen Ladungsträgerkonzentration (10^{17} - 10^{20} cm^{-3} bei 25°C [Wit77]) wurde in der Literatur in einigen Arbeiten kontrovers diskutiert: Während in den frühen Arbeiten eher das Zwischengitterindium als natürlicher Elektronendonator angesehen wurde und die Sauerstofffehlstellen zur Elektronenfreisetzung vom Zwischengitterindium als nötig erachtet wurden [Tom05, Wit73], geht die neuere Literatur davon aus, dass vielmehr die Sauerstofffehlstellen den Hauptanteil der Elektronendonatoren ausmachen [Ago09]. Des Weiteren wurde postuliert, dass Wasserstoffverunreinigungen auf Zwischengitter- und Sauerstoffgitterpositionen als flache¹⁵ Elektronendonatoren agieren können [Lim09, Kin09a]. Da dünne In_2O_3 -Filme unter den gleichen Bedingungen eine um 4-5 Größenordnungen höhere Leitfähigkeit aufweisen als Bulkproben, erklärt die neueste Literatur [Lan12, Hag12, Him12] aufgrund von Rechnungen, Hall-, Rastertunnelmikroskopie- und Photoelektronenspektroskopie-Messungen die hohe Ladungsträgerkonzentration im Indiumoxid durch Oberflächendonatoren wie Sauerstofffehlstellen, deren Bildungsenergie viel niedriger liegt als ihr jeweiliges Bulk Gegenstück.

Undotiertes **p-halbleitendes** Indiumoxid wurde bisher nur in Verbindung mit der In_2O_3 -Herstellung durch Magnetron-Sputtern in Sauerstoff-reicher Umgebung erwähnt. Dabei wird davon ausgegangen, dass Indiumfehlstellen und Zwischengittersauerstoffatome als flache p-Typ-Defekte im In_2O_3 vorhanden sind [Sta10] und an der Oberfläche über p-Typ-Inversionskanäle zur Leitfähigkeit führen, während der Volumenanteil weiterhin n-halbleitend bleibt [Sta12].

Geringe Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit des Indiumoxids durch **Sauerstoffionenleitung** wurden bei hohen Temperaturen ($> 1000 \text{ K}$) nachgewiesen. Unter atmosphärischem Sauerstoffdruck erfolgt die Sauerstoffdiffusion über einen Zwischengittermechanismus, wohingegen bei sehr geringem Sauerstoffdruck $p_o < 1 \text{ Pa}$ (10^{-2} mbar) eher ein Fehlstellenmechanismus vorhanden ist, der bei $p_o < 10^{-3} \text{ Pa}$ (10^{-5} mbar) der dominierende Mechanismus ist. Die Aktivierungsenergie für die Zwischengitter- bzw. Fehlstellendiffusion beträgt 166 kJ/mol ($1,72 \text{ eV}$) bzw. 190 kJ/mol ($1,97 \text{ eV}$) [Wir81].

2.5.1.5 Bändermodell

Beim Bändermodell des Bixbyit- In_2O_3 wird davon ausgegangen, dass das Valenzbandmaximum von O 2p-abgeleiteten Zuständen dominiert wird. Andere Zustände wie In 4d, In 5s, In 5p und O 2s können durch Hybridisierung oder Kopplung zum unteren Bereich des Valenzbands beitragen [Hag12, Wal08, Kin09, Wal10]. Das Leitungsbandminimum wird von In 5s-Zuständen dominiert, wobei Beiträge von O 2s-Zuständen angenommen werden [Hag12, Wal08]. Gewöhnlich liegt die Fermi-Energie nahe beim Leitungsbandmi-

¹⁵ Das Energieniveau eines flachen Donators liegt sehr nahe am Leitungsbandminimum, weshalb er auch bei niedrigen Temperaturen fast vollständig ionisiert ist. Wenn der Abstand zum Leitungsbandminimum hingegen groß ist, wird der Donator als tief bezeichnet und ist bei niedrigen Temperaturen nicht oder nur teilweise ionisiert. Entsprechendes gilt für Elektronenakzeptoren bezüglich des Valenzbandmaximums [Zyc06].

nimum [Ago11]. Innerhalb der Bandlücke treten aufgrund der Nichtstöchiometrie der Oberfläche besetzte Zustände auf, deren Energie von den Präparationsbedingungen abhängt [Hag12].

Die Bandlücke variiert in der In_2O_3 -Literatur, da sie von den Probenpräparationsbedingungen bzw. den Materialeigenschaften abhängig ist. Beispielsweise kann sich die Bandlücke aufgrund des Größenquantisierungseffekts (engl.: *quantum size effect* oder *quantum confinement effect*) bei Nanopartikeln vergrößern, wenn die Kristalle kleiner werden, da mit Abnahme der Atomanzahl des Kristalls die Anzahl der Energiezustände im Band sinkt. Folglich verschiebt sich die Absorptionskante zu höheren Energien [Sen12, Tri07]. Dementsprechend wird in der Literatur zur Vereinfachung gewöhnlich die Bandlücke von Einkristallen bestimmt. In einer frühen Arbeit [Wei66] wurde die direkte Bandlücke eines In_2O_3 -Einkristalls durch optische Messungen auf 3,75 eV und die indirekte Bandlücke auf 2,62 eV bestimmt.¹⁶ Von King *et al.* wurde die bcc- In_2O_3 -Bandlücke eines Einkristalls experimentell und theoretisch auf 2,93 eV ermittelt, wobei sie davon ausgehen, dass keine indirekte Bandlücke existiert [Kin09]. In einer anderen experimentellen und theoretischen Studie wurde gezeigt, dass die experimentell bestimmte optische Bandlücke nicht dem Abstand zwischen der oberen Valenzbandkante und der unteren Leitungsbandkante entspricht, sondern von einem tieferen Niveau im Valenzband ausgeht. Die Erklärung beruht auf den Symmetrien der Orbitale, die zum Valenz- bzw. Leitungsband beitragen: Bei $\vec{k} = 0$ weist sowohl das Valenzbandmaximum (angenommen als O 2p- und In 4d-Zustände; Γ_4 , T_g -Symmetrie¹⁷) als auch das Leitungsbandminimum (angenommen als In 5s- und O 2s-Zustände; Γ_1 , A_g -Symmetrie¹⁷) eine gerade Parität¹⁸ auf. Da die Bixbyit-Struktur ein Inversionszentrum besitzt, müsste sich die Parität während eines elektronischen Übergangs ändern. Nachdem aber beide Paritäten gleich sind, ist der direkte Übergang aufgrund der Laporte-Auswahlregel¹⁸ formal verboten und kann nur geringfügig mit Hilfe von Gitterschwingungen erfolgen, so dass eine schwache optische Absorption unterhalb der optischen Bandlücke beobachtet werden kann. Bei einem Wert von 0,81 eV unterhalb des Valenzbandmaximums wird der Wellenfunktionscharakter bei $\vec{k} = 0$ stark vom p-Orbital (Γ_8 , T_u -Symmetrie¹⁷) dominiert, so dass sich die Parität bei einem elektronischen Übergang in das Leitungsband ändert und dieser dadurch formal erlaubt ist. Die optische Bandlücke ist demnach größer als die formale Bandlücke zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum [Wal08].

¹⁶ Bei einer direkten Bandlücke liegt das Minimum des Leitungsbands im $E(\vec{k})$ -Diagramm direkt über dem Maximum des Valenzbands. Im Fall einer indirekten Bandlücke ist das Minimum des Leitungsbands auf der \vec{k} -Achse gegenüber dem Maximum des Valenzbands verschoben, wobei aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Halbleiterbandstruktur stets mehrere gleichartige Minima auftreten. Der elektronische Übergang kann bei einer direkten Bandlücke durch die Absorption eines Photons erfolgen, wohingegen bei einer indirekten Bandlücke der Übergang mit Hilfe eines Phonons (Gitterschwingung) als zusätzlichem Quasiimpuls möglich wird [Thu11].

¹⁷ Mulliken-Symbole [Atk06]: Bezeichnung der Symmetrierassen von Orbitalen zur Beschreibung des Symmetrieverhaltens bezüglich Symmetrieeoperationen.

- A_g : A steht für ein energetisch nicht entartetes Orbital (Identität $E = 1$); g (= gerade) steht für einen Charakter χ (= Summe der Diagonalelemente der Darstellungsmatrix der Symmetrieeoperation) in der Charaktertafel von +1 bezüglich der Symmetrieeoperation Inversion i (Punktspiegelung) und bedeutet, dass das Vorzeichen des Orbitals bzw. der Wellenfunktion unter der Symmetrieeoperation unverändert bleibt.
- T_g : T steht für energetisch dreifach entartete Orbitale (Identität = 3).
- T_u : u (= ungerade) steht für einen Charakter χ von -1 bezüglich der Symmetrieeoperation Inversion i und bedeutet, dass das Orbital unter der Symmetrieeoperation sein Vorzeichen verändert.

Die Bezeichnung Γ_i steht für die irreduziblen Darstellungen der Gruppe und kann in der Charaktertafel anstatt der Mulliken-Symbole in der ersten Spalte stehen. Die Punktgruppe T_h hat beispielsweise 8 irreduzible Darstellungen (Γ_1 bis Γ_8), aber nur 6 Mulliken-Symbole, da bei den Mulliken-Symbolen nur die reellen irreduziblen Darstellungen zählen und nicht zwischen komplexen Darstellungen unterschieden wird.

¹⁸ Die Parität beschreibt das Verhalten eines Orbitals bei Punktspiegelung, d.h. die Beibehaltung (gerade Parität) oder Umkehrung (ungerade Parität) des Vorzeichens der Wellenfunktion bei Punktspiegelung (Inversion). Gemäß der Laporte-Auswahlregel sind elektronische Übergänge bei Molekülen mit Inversionszentrum nur erlaubt, wenn sich bei ihnen die Parität ändert [Atk06].

2.5.2 Sensormechanismus

In₂O₃ ist ein vielversprechendes Material für die Gassensorik. Seine Sensorikfähigkeit wurde bereits für zahlreiche Gase wie z.B. O₃, O₂, NO_x, CO, H₂, H₂S, NH₃, CH₃OH oder CH₃CH₂OH nachgewiesen [Wai09, See12]. Neben reinen Gassensorikmessungen beziehen sich die Studien zum Sensormechanismus des In₂O₃ größtenteils auf theoretische Arbeiten und auf Photoelektronenspektroskopie-Messungen. Dabei gibt es sowohl Hinweise auf einen Reduktions-Reoxidationsmechanismus als auch auf das Ionosorptionsmodell. Im Folgenden soll anhand einiger Studien zum In₂O₃-Gassensormechanismus auf die Rolle der Oberflächenspezies, der Bandverbiegung und der Defekte eingegangen werden.

2.5.2.1 Oberflächenspezies

Basierend auf Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck postulieren Neri *et al.* verschiedene Sauerstoffadsorbate: Für Temperaturen unter 100°C wird gemäß Gl. 2-14 adsorbiertes O₂ oder O₂⁻ auf der In₂O₃-Oberfläche vorausgesetzt, wobei der Sensormechanismus durch Oberflächeneffekte bzw. die Änderung der Raumladungszone bestimmt wird. Zwischen 100 und 200°C wird wie in Gl. 2-15 von der Bildung des atomaren Sauerstoffanions O⁻ ausgegangen, wobei dieses ins Kristallgitter auf den Sauerstofffehlstellen eingebaut werden kann und somit den Bulk-Widerstand erhöht.



In diesem Temperaturbereich ist der Sensormechanismus sowohl Oberflächen- als auch Bulk-kontrolliert, d.h. er wird als eine Mischung zwischen Redoxmechanismus und Ionosorption angesehen. Oberhalb von 200°C wird der Sensormechanismus aufgrund der begünstigten Sauerstoffdesorption als Bulk-kontrolliert aufgefasst, wobei ab 250°C die Volumenprozesse geschwindigkeitsbestimmend werden, da das Auffüllen der Sauerstofffehlstellen schneller passiert als die Sauerstoffdesorption [Ner07].

Die Bildung von Sauerstoff- bzw. Wasser-Adsorbaten auf der Indiumoxidoberfläche wurde mit DFT-Rechnungen (engl.: *density functional theory*, *DFT*) untersucht. Zhou *et al.* gehen dabei von einer Rekonstruktion⁵ der Oberfläche im Vergleich zum Volumenanteil aus, da eine Metall-terminierte In₂O₃-Oberfläche nur dreifach koordiniert vorliegt und bei einer Sauerstoff-terminierten Oberfläche die Sauerstoffatome zu verschiedenen lokalen Oberflächenstrukturen dimerisieren. Gemäß den DFT-Rechnungen ist die Chemisorption von Sauerstoff und Wasser auf der Metall-terminierten Oberfläche begünstigt, wobei die O₂-Chemisorption solange energetisch bevorzugt wird bis die Oberfläche mit O₂-Dimeren gesättigt ist. Im Fall der Sauerstoff-terminierten Oberfläche wird dann die dissoziative Wasser-Chemisorption energetisch bevorzugt, die zu einer OH-Gruppe bei einem Indiumzentrum führt. Währenddessen reagiert das verbleibende Proton mit einem Sauerstoffatom eines benachbarten Dimers zu einer Hydroxylgruppe, so dass ein atomares Sauerstoffatom zurückbleibt [Zho08].

Golovanov *et al.* haben über XPS-Messungen (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, *XPS*) und DFT-Rechnungen Sauerstoffmonomere und -dimere auf der In₂O₃-Oberfläche beobachtet. Gemäß ihren Rechnungen ist es am wahrscheinlichsten, dass auf der rekonstruierten In₂O₃-Oberfläche zwei verschiedene Sauerstoffstrukturen (OII + OIII) vorhanden sind. Bei den OIII-Sauerstoffen handelt es sich um molekularen Sauerstoff, d.h. Peroxidspezies (O₂²⁻), und die OII-Sauerstoffe stehen für atomare verbrückende Sauerstoffe, die jeweils an zwei Indiumatome gebunden sind (Abb. 2-14). Aus dem über XPS nachgewiesenen Sauerstoffmangel an der In₂O₃-Oberfläche (siehe Kap. 2.5.1) resultieren ungesättigte Indiumionen, die als aktive

Zentren für chemisorbierenden Sauerstoff oder Wasser dienen können. Dies ermöglicht den Reaktionsweg der Redox- bzw. Katalysereaktion in der oberflächennahen Schicht, welcher von Golovanov *et al.* bei reduzierenden Gasen als bestimmend angesehen wird. Im Gegensatz dazu gehen sie im Fall von oxidierenden Gasen davon aus, dass die Sensorreaktion durch Diffusionsprozesse kontrolliert wird, was sie durch die Messung der Ansprech- und Erholungszeit bei der Ozongassensorik festgestellt haben [Gol05].

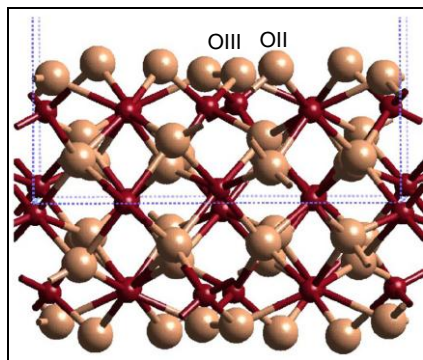


Abbildung 2-14: Modell einer rekonstruierten In_2O_3 -Oberfläche mit zwei verschiedenen Sauerstoffstrukturen OII und OIII (kleinere Kugeln stehen für Indiumatome; größere für Sauerstoffatome). „Republished with permission of Elsevier B.V., from [Gol05]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Mittels DFT untersuchten Ágoston *et al.* verschiedene In_2O_3 -Oberflächen (stöchiometrisch, Metall-terminiert, Sauerstoff-terminiert, hydroxyliert, hydriert) auf ihre thermodynamische Stabilität. Gemäß ihren DFT-Rechnungen sind lokale Peroxidspezies auf einer Sauerstoff-reichen Oberfläche thermodynamisch günstig, aber auch mit einer hohen Oberflächen-Zugbelastung verbunden, was zu großen Energieschwankungen in Abhängigkeit von äußeren Störungen führen kann. Gewöhnlich wird die Sauerstoff-reiche Oberfläche aber in normaler Sauerstoffatmosphäre nicht erreicht, sondern erfordert das Arbeiten mit einem Sauerstoffdruck größer 1 bar. Davon ausgenommen sind Experimente mit instabilen Sauerstoffspezies wie z.B. atomarer Sauerstoff (aus Sputter-Prozessen) oder Ozon, die zu einer Sauerstoff-reichen Oberfläche führen [Ago11]. Auch Harvey *et al.* postulieren aufgrund ihrer Photoelektronenspektroskopie-Messungen, dass die mögliche Bildung von Peroxidspezies in Sauerstoffatmosphäre definitiv nicht unterhalb von $\sim 500^\circ\text{C}$ auftreten kann [Har06]. Gemäß der Rechnungen von Ágoston *et al.* ist eine hydroxylierte Oberfläche ebenfalls thermodynamisch stabil. Je nach Kristallfläche findet die Desorption von Wasser ab 640-700 K (1 atm) statt. Hingegen ist eine hydrierte Oberfläche (negativ geladener Wasserstoff auf einer Kationenschicht) generell instabil, wobei aber (wie in Kap. 2.5.1 beschrieben) eine Einlagerung von Hydriden in den Punktdefekten des In_2O_3 postuliert wurde. Unter Sauerstoff-armen Bedingungen zeigt die In_2O_3 -Oberfläche metallische Zustände mit einem effektiven Oxidationszustand der Kationen von 1,5. Dabei überlappen die In 5s-Zustände sehr stark, wobei keine eindeutige Bildung von freien Elektronenpaaren auf der Oberfläche erkennbar ist. Indium hat eine eher schwache Neigung zur Bildung von freien Elektronenpaaren, da sein stabilster Oxidationszustand +3 ist. Auch wenn In(I)-Verbindungen existieren, besitzt innerhalb der Elemente der 3. Hauptgruppe nur Thallium den dominierenden Oxidationszustand von +1. Aufgrund der DFT-Daten wurde also gezeigt, dass die In_2O_3 -Oberflächen sowohl reduziert als auch oxidiert thermodynamisch stabil sind [Ago11].

2.5.2.2 Bandverbiegung

Hagleitner *et al.* haben eine In_2O_3 -Einkristalloberfläche in Abhängigkeit ihres Oxidationszustands mit Niederenergetischer Ionenstreuung (engl.: *low-energy ion scattering*, LEIS), Rastertunnelmikroskopie

(engl.: *scanning tunneling microscopy*, *STM*) und Photoelektronenspektroskopie (PES) untersucht. Unterschiedliche Oxidationszustände der Oberfläche wurden mit Hilfe von atomarem Sauerstoff bei 300°C (oxidierte Oberfläche) und durch Sputtern bzw. Tempern im Ultrahochvakuum (UHV) bis 500°C (reduzierte Oberfläche) generiert. Die Bandverbiegung wurde jeweils aus dem im PES-Spektrum bestimmten Valenzbandmaximum, der angenommenen Bandlücke von $2,93 \pm 0,15$ eV und der Position des Fermi-Niveaus bezüglich des Bulk-Leitungsbandminimums abgeleitet. Im Fall der reduzierten Oberfläche wurde eine Bandverbiegung von 0,4 eV nach unten festgestellt, wohingegen bei der oxidierten Oberfläche eine Bandverbiegung von $< 0,1$ eV nach oben erfolgte, die allerdings innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Die Daten zeigen also eine verschwindende Bandverbiegung an der oxidierten Oberfläche. Als Erklärung für die Bandverbiegung wurde davon ausgegangen, dass die Reduktion zu einer Indium-terminierten Oberfläche führt, die durch verschiedene Bandlückenzustände (nahe dem Valenzbandmaximum mit einem schwachen verlängerten Ausläufer zu Energien nahe dem Leitungsbandminimum) charakterisiert ist. Aus dem Überschuss an positiven Ladungen bzw. Indiumkationen an der Oberfläche könnte (sogar in Abwesenheit der Bandlückenzustände) eine Bandverbiegung resultieren. Außerdem können die Bandlückenzustände auch eine Festsetzung des Fermi-Niveaus (engl.: *Fermi-level pinning*¹⁹) nahe dem Leitungsband bewirken [Hag12]. Von King *et al.* wurde mit Hilfe von XPS-Messungen ebenfalls eine Bandverbiegung von $0,45 \pm 0,16$ eV nach unten ermittelt [Kin09]. Wenn die Oberfläche mit aktiviertem Sauerstoff in Kontakt kommt, verschwinden die niedrig liegenden Bandlückenzustände und die Bandverbiegung nach unten wird entfernt oder sogar schwach umgekehrt. Die Änderungen im PES-Spektrum wurden eventuell auftretenden Peroxidspezies zugeordnet, wobei diese nur in einer niedrigen Oberflächenkonzentration vorliegen könnten [Hag12].

2.5.2.3 Defekte

Der Redox-Mechanismus (Reduktions-Reoxidationsmechanismus) wird von Ivanovskaya *et al.* favorisiert, da er sowohl Effekte wie die Änderung des Oberflächenionen-Valenzzustands, der Metall-Sauerstoff-Bindungsenergie, der Koordinationszahl der Ionen als auch das Auftreten von anionischen Fehlstellen erklärt. Aufgrund der Untersuchung von Indiumoxid mittels Massenspektrometrie, ESR und Sensorikmessungen, schloss die Gruppe auf die Anwesenheit von verschiedenen Indiumionen (In^+ , In^{2+} , In^{3+}) in Abhängigkeit der Gasatmosphäre, was den Redoxmechanismus der Leitfähigkeitsänderung bestätigt. Bei der Reaktion des In_2O_3 mit einem reduzierenden Gas wie CO beobachteten sie mittels ESR im Temperaturbereich 350-400°C eine Zunahme an F-Zentren²⁰ und der In^{2+} -Ionenkonzentration. Außerdem wurde bisher (im Gegensatz zu anderen Metalloxiden wie TiO_2 , SnO_2) noch nicht vom Nachweis anionischer Sauerstoffspezies auf In_2O_3 -Oberflächen mit ESR berichtet, und die Konzentration adsorbierter Sauerstoffspezies auf der Oberfläche von n-Typ-Halbleiteroxiden ist in diesem Temperaturbereich vernachlässigbar. Demzufolge wurde für den Mechanismus vorgeschlagen, dass der Gittersauerstoff an der Oxidation des CO teilnimmt. Die Entfernung des Gittersauerstoffs wird von der partiellen Änderung des Valenzzustands der In^{3+} -Ionen zu In^{2+} bzw. In^+ und der Stabilisierung der Elektronen in den Sauerstofffehlstellen begleitet. Mit der hohen Mobilität des Gittersauerstoffs wird in diesem Temperaturbereich die große CO-Empfindlichkeit begründet. Zum Ausheilen der Sauerstofffehlstellen und der Oxidation der In^{2+} -Ionen dient adsorbierter Sauerstoff. Bei niedrigeren Tempe-

¹⁹ Die Bezeichnung „Fermi-level pinning“ steht für den Effekt, dass eine große Anzahl an Zustandsdichten innerhalb der Bandlücke eines Halbleiters die Fermi-Energie festhalten (bzw. „gepinnt“ halten) kann. Ein starkes „Fermi-level pinning“ kann dazu führen, dass die Höhe der Oberflächenpotentialbarriere nahezu unempfindlich gegenüber der Gasadsorption bzw. Ionosorption wird [Wie12].

²⁰ Farbzentren (auch F-Zentren genannt) bezeichnen Anionenfehlstellen im Kristallgitter, die mit einem oder mehreren Elektronen gefüllt sind [Rie07].

raturen (150-350°C) wird davon ausgegangen, dass die katalytische Wechselwirkung zwischen dem CO und adsorbiertem Sauerstoff auf der Oberfläche dominiert, wobei die Oxidation des CO über einen Radikalmechanismus erfolgt. Partiiell reduzierte Ionen (z.B. In^{2+}) dienen als Adsorptionszentren für das CO und O_2 , wodurch ein Intermediatkomplex zwischen dem In^{2+} , CO und O_2 entsteht. Während dieser Komplexbildung werden Elektronen unter Bildung von O_2^- - und O^- -Radikalen zum Sauerstoff übertragen. Anschließend reagieren diese Radikale mit dem CO unter Freisetzung von Elektronen an das Leitungsband zu CO_2 . Im Fall von oxidierenden Gasen wie z.B. NO_2 ist das In^{2+} bei niedrigen Temperaturen ($\sim 150^\circ\text{C}$) das Adsorptionszentrum der Akzeptormoleküle. In einer dissoziativen Adsorption reagiert dann das In^{2+} zu $\text{In}^{3+}\text{-O}^-$ [Iva00].

Bei der Untersuchung der Reduktion des Indiumoxids durch Wasserstoff fanden Bielz *et al.* verschiedene Reduktionsgrade des Indiumoxids: Zwischen 300 und ~ 400 K findet eine auf die Oberfläche begrenzte Reduktion statt, indem Wasserstoff gebunden wird und Sauerstofffehlstellen entstehen. Wenn die Temperatur weiter zunimmt, werden die oberflächennahen Regionen reduziert. Oberhalb von 500 K tritt dann die Reduktion des Bulkmaterials ein. Mittels Raman-Spektroskopie konnten bei der Reduktion ab 523 K strukturelle Änderungen gemessen werden, da bei der fortschreitenden Bildung von $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ -Spezies der x-Anteil einen bestimmten Wert überschreiten muss, um strukturelle Änderungen zu bewirken. Die neu detektierten Raman-Signale werden stark verzerrten Gitterbausteinen im In_2O_3 -Kristallgitter oder möglichen Suboxidphasen zugeschrieben. Solange nur die oberflächennahen Regionen reduziert wurden, waren die Änderungen in den Raman-Spektren durch Reoxidation umkehrbar. Bei der Reduktion der oberflächennahen Indiumoxidregionen wird ein Reduktionszustand des Indiums von +1 (In^+) vermutet. Aufgrund der Wasserstoff-Behandlung wurden ab 573 K metallische Indiumanteile mittels XRD gefunden. Eine fast metallische Leitfähigkeit ($R_{\text{Impedanz}} < \sim 4 \Omega$) wurde beim Indiumoxid in Wasserstoff bereits ab 400 K gemessen [Bie10].

Da der Reduktions-Reoxidationsmechanismus (wie in Kap. 2.2.2.2 beschrieben) von einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie während der Gassensorik ausgeht, ist es wichtig die Bildungsenergien und Migrationsenergien der Defekte bezüglich der Oberflächen- und Bulkregion zu kennen. Als p-Typ Defekte bzw. Elektronenakzeptoren kommen im In_2O_3 Zwischengittersauerstoffatome (O_i) oder Indiumfehlstellen (V_{In}) in Frage und als n-Typ Defekte bzw. Elektronendonatoren können Zwischengitterindiumatome (In_i) oder Sauerstofffehlstellen (V_{O}) dienen. Aufgrund der niedrigsten Bildungsenergien sind die vorherrschenden Defekte unter Sauerstoff-armen Bedingungen Sauerstofffehlstellen und unter Sauerstoff-reichen Bedingungen Zwischengittersauerstoffatome. Beim Herstellungsprozess des In_2O_3 können dennoch auch andere Defekte mit höheren Bildungsenergien entstehen, da dieser nicht an Gleichgewichtsbedingungen gekoppelt ist. Unter oxidativen Bedingungen werden also Akzeptorzustände von hantelförmig angeordneten, neutralen Zwischengittersauerstoffatomen ($\text{O}_{i,\text{db}}$) ausgebildet, die das Äquivalent von zweifach negativ geladenen Peroxidionen (O_2^{2-}) darstellen. Im Gegensatz dazu stehen bei reduzierenden Bedingungen positiv geladene Sauerstofffehlstellen als flache¹⁵ Donatorzustände zur Verfügung [Ago09].

Wie bereits in Kap. 2.5.1.4 erwähnt, gehen Lany *et al.* aufgrund ihrer Rechnungen und Schichtdickenabhängigen Hall-Messungen an In_2O_3 -Filmen davon aus, dass die Bildungsenergie der Elektronendonatoren an der Oberfläche viel niedriger ist als im Bulk, so dass die elektrische Leitfähigkeit größtenteils durch die Oberflächendefekte kontrolliert wird. Gemäß ihres berechneten Bandschemas für die elektronischen Zustände der Donatoren im Volumen ($\text{In}_i^{(\text{Bulk})}$, $\text{V}_{\text{O}}^{(\text{Bulk})}$) und deren Oberflächengegenstücke ($\text{In}_{\text{ad}}^{(111)}$, $\text{V}_{\text{O}}^{(111)}$) erzeugt adsorbiertes Indium, das Oberflächengegenstück zum Zwischengitterindium, einen nichtleitenden zweifach besetzten Zustand tief in der Oberflächenbandlücke und einen leitenden einfach besetzten flachen Zustand. Die Oberflächen-Sauerstofffehlstelle erzeugt einen leitenden zweifach besetzten Zustand, der energetisch

beträchtlich höher liegt als der entsprechende Zustand der Sauerstofffehlstelle im Bulk. Da das dazugehörige Energieniveau nahezu entartet mit dem Leitungsbandminimum der Oberfläche vorliegt, können die Elektronen bei Raumtemperatur thermisch leicht in das Oberflächen- oder Bulk-Leitungsband angeregt werden [Lan12].

Auch Himmerlich *et al.* vermuten aufgrund ihrer Photoelektronenspektroskopie-Messungen, dass die äußersten Schichten von In_2O_3 -Partikeln aus einem hohen Grad an Sauerstofffehlstellen bestehen, was zu Überschusselektronen führt, die partiell bei den verbleibenden Indiumatomen lokalisiert sind und reaktive Defektzentren bilden [Him12].

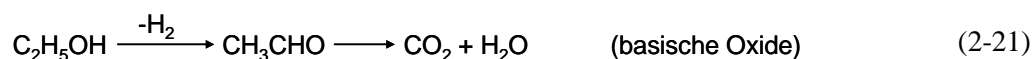
Die Migrationsenergien der Defekte im Indiumoxid wurden von Ágoston und Albe mittels DFT berechnet. Da die Indiumfehlstellen (V_{In}) in ihrem stabilsten Ladungszustand von -3 eine hohe Migrationsenergie aufweisen und erst bei Temperaturen von mindestens 820 K mobil werden, sind sie für Diffusionsprozesse im In_2O_3 uninteressant. Das Zwischengitterindium (In_i) und der Zwischengittersauerstoff (O_i) werden in ihren vorherrschenden Ladungszuständen von +3 und -2 ab einem für die Zwischengitterwanderung relativ hohen Temperaturbereich von 500-600 K mobil. Im Gegensatz dazu besitzen die Sauerstofffehlstellen (V_{O}) in ihrem stabilsten Ladungszustand von +2 schon bei Temperaturen von etwa 400 K eine bedeutende Mobilität [Ago10].

2.6 Ethanol-Gassensorik

Die Ethanol-Gassensorik ist wichtig im Bereich der Chemie, Medizin und Nahrungsmittelindustrie. Beispielsweise ist die präzise Quantifizierung von Ethanoldämpfen wünschenswert für die Qualitätsbestimmung von Weinen oder die Überwachung der menschlichen Gesundheit [Boc10]. Im Fall von Metalloxidgassensoren ist dies allerdings aufgrund ihrer mangelnden Selektivität schwierig. Deshalb werden sie beispielsweise nur als Selbsttestgeräte für Atemalkoholkontrollen eingesetzt. Da sie aber sehr kostengünstig, klein und einfach herzustellen sind, lohnt es sich sie hinsichtlich der Ethanol-Detektion zu verbessern [Kim00]. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über mögliche Umsetzungsmechanismen des Ethanols an Metalloxidsensoren gegeben. Anschließend wird auf die Kenntnisse der Literatur zur Reaktion zwischen Indiumoxid und Ethanol eingegangen.

2.6.1 Ethanol-Reaktionswege

Die Ethanol-Umsetzung an halbleitenden Metalloxidgassensoren erfolgt gewöhnlich bei Betriebstemperaturen von 200-500°C [Kim00]. Für die katalytische Oxidation des Ethanols an Metalloxiden existieren zwei Reaktionswege, die unter anderem von den Säure-Base Eigenschaften der katalytischen Oberfläche abhängig sind. Auf einer basischen Oberfläche ist die Reaktion über eine Dehydrierung mit Acetaldehyd (CH_3CHO) als Zwischenprodukt begünstigt (Gl. 2-21), wohingegen auf einer sauren Oberfläche eine Dehydratisierung mit Ethen (C_2H_4) als Zwischenprodukt bevorzugt wird (Gl. 2-22). Beide Intermediate können anschließend zu Kohlenstoffdioxid und Wasser totaloxidiert werden. Beispiele der Produkt-Selektivitäten bei der Umsetzung von Ethanol an verschiedenen Oxiden sind in Tab. 2-2 bzw. 2-3 aufgelistet. Da sich für gewöhnlich die Sensorempfindlichkeit auf Ethanol durch Dotierung mit basischen Oxiden stark verbessert, wird davon ausgegangen, dass die erste Oxidationsroute via CH_3CHO für die Ethanol-Detektion entscheidend ist [Yam91, Yam03].



Als basische Zentren dienen bei Oxiden Sauerstoffionen auf der Oberfläche, während die Metallionen und Hydroxylgruppen auf der Oberfläche die sauren Zentren darstellen [Shin99]. Je nach Behandlung des Oxids kann die Anzahl der sauren und basischen Zentren auch variieren [Wang99].

In Abb. 2-15 bzw. 2-16 ist der vorgeschlagene Mechanismus für die Reaktion über das Acetaldehyd-Intermediat gezeigt. Das Ethanol kann an der Oxidoberfläche über das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der OH-Gruppe (entweder in einer Sauerstofffehlstelle oder am Metallion) schwach gebunden werden und somit als Elektronendonator fungieren. In einer reversiblen Reaktion kann es zu einer Ethoxy-Gruppe und adsorbiertem Wasserstoff dissoziieren. Dabei wirkt der adsorbierte Wasserstoff als Elektronendonator und die Ethoxy-Gruppe wahrscheinlich als Akzeptor. Durch eine weitere Wasserstoffabspaltung kann das Ethoxy zu Acetaldehyd umgesetzt werden, welches zusammen mit gasförmigem Wasserstoff von der Oberfläche desorbieren kann (Dehydrierung). Alternativ kann das Acetaldehyd auf der Oberfläche von einem freiliegenden „elektrophilen“ Sauerstoff (vgl. Abb. 2-17) an der Doppelbindung angegriffen werden, so dass Acetat ($\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_{\text{EtOH O}_{\text{Gitter}}}$) entsteht. Die Acetatbildung erfolgt bevorzugt bei basischen Oxiden [Idr04]. Durch die Reaktion mit adsorbierten Wasserstoffatomen kann das Acetat über Formiat ($\text{HCO}_{\text{EtOH O}_{\text{Gitter}}}$; Gl. 2-23) zu CO_2 (Gl. 2-24) und CO (Gl. 2-25) zersetzt werden [Koh89].



Adsorbierter Wasserstoff kann mit Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zu Wasser reagieren und desorbieren. Alternativ können auch die Hydroxylgruppen kondensieren und als Wasser desorbieren [Koh89].

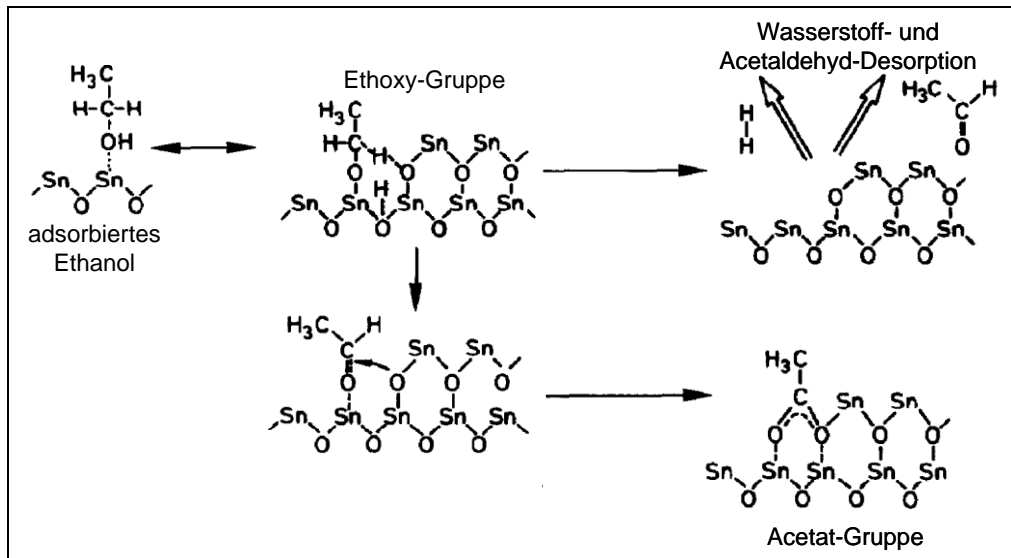


Abbildung 2-15: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Ethanol-Umsetzung an SnO₂. „Republished with permission of Elsevier Sequoia, from [Koh89]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

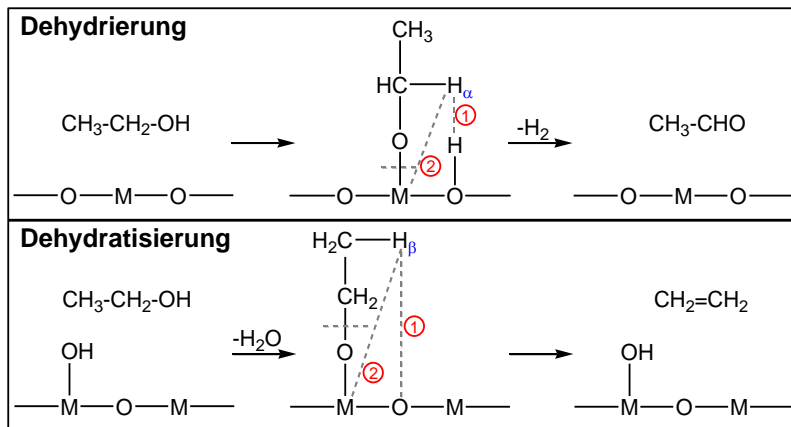


Abbildung 2-16: Zwei mögliche Mechanismen für die Wasserstoffabspaltung bei der Dehydrierung und Dehydratisierung von Ethanol. „Republished with permission of Elsevier Science B.V., from [Shin99]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Bei der Ethanol-Umsetzung über das Ethen-Intermediat reagiert die Ethoxy-Gruppe über einen C-O-Bindungsbruch und β-Hydrid-Eliminierung (Abb. 2-16) zu Wasser und Ethen, die zusammen von der Oberfläche desorbieren (Dehydratisierung; Gl. 2-26). Dieser Reaktionsweg erfolgt erst bei höheren Temperaturen, wenn die Acetaldehyd-Desorption abnimmt [Kwa08, Die03, Koh89]. Je nach Säure-Base-Eigenschaften

des Oxids verläuft die Eliminierung nach einem E1, E2- oder E1_{cb}-Mechanismus²¹. Im Fall von starken Brønsted-sauren Oxiden dehydratisiert der Alkohol durch eine E1-Eliminierung zum Olefin. Auf amphoteren Oxiden wird der Alkohol zum Ether und in einem E2-Mechanismus zum Olefin umgesetzt. Über einen E1_{cb}-Mechanismus kann die Dehydratisierung auch auf basischen Oxiden verlaufen, sofern es Säure-Base-Paare in ausgewogener Stärke besitzt. Nur auf stark basischen Oxiden wird der Alkohol bevorzugt zum Keton/Aldehyd dehydriert [Die03].



Sowohl bei der Dehydrierung als auch bei der Dehydratisierung wird davon ausgegangen, dass entweder der Bindungsbruch zwischen dem Sauerstoffatom der desorbierenden Spezies und der Oxidoberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [Koh89] oder aber die Extraktion des α - bzw. β -Wasserstoffs [Shin99].

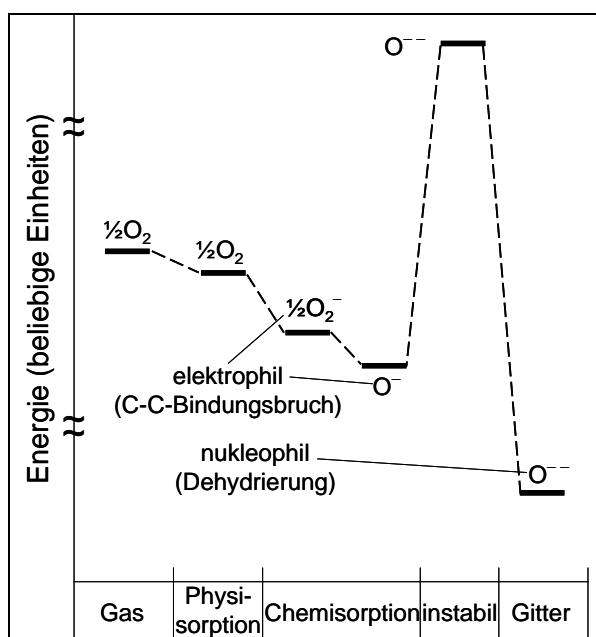


Abbildung 2-17: Energiediagramm verschiedener Sauerstoffspezies auf einem binären Metalloxid; „elektrophile“ Sauerstoffspezies greifen bevorzugt C=C-Doppelbindungen von Adsorbaten an; „nukleophile“ Sauerstoffspezies reagieren mit (z.B. durch angeregte Bindungen; Ionisierung; Dissoziation; radikalisch) aktivierten Wasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen. „Republished with permission of Elsevier Sequoia, from [Koh89]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Der dominierende Reaktionsweg der Ethanol-Umsetzung an einem Metalloxidgassensor hängt von dessen Eigenschaften ab. Die Säure-Base-Eigenschaften des Oxids sind entscheidend für den Reaktionsschritt der Alkoholadsorption am Lewis-sauren Zentrum, dem Metallkation des Oxids. Zur Abschätzung der Reaktivität von Oxiden in Säure-Base-Reaktionen kann die Elektronegativität des Kations M^{n+} dienen, die als ein Maß für die Aktivität des Lewis-Säure-Zentrums angesehen werden kann [Iva03].

²¹ Bei der β -Eliminierung werden je nach Reihenfolge der Bindungsbrüche C-H bzw. C-O drei verschiedene Mechanismen unterschieden [Brü03]:

- E2-Eliminierung: Beide Bindungen werden gleichzeitig in einer einstufigen Reaktion gespalten.
- E1-Eliminierung: Beide Bindungen werden nacheinander (erst C-O, dann C-H) in einer zweistufigen Reaktion gespalten.
- E1_{cb}-Eliminierung: Beide Bindungen werden nacheinander (erst C-H, dann C-O) in einer zweistufigen Reaktion gespalten. Die C-H-Bindung wird durch Deprotonierung mit einer Base gelöst, wodurch die konjugierte Base (engl.: *conjugated base*, *cb*) des Substrats entsteht.

Abgesehen vom Einfluss der Säure-Base-Eigenschaften auf den Reaktionsmechanismus spielen auch die reduktiv-oxidativen Eigenschaften des Oxids eine Rolle. Dabei ist die Oxidierfähigkeit des Oxids entscheidend, die umso höher ist je geringer die Bindungsenergie der Sauerstoff-Oxidoberflächen-Bindung ist. Beispielsweise reagiert MoO_3 wegen seiner starken Mo-O-Bindung sehr effizient nach dem Dehydrierungsmechanismus, obwohl es ein stark saures Oxid ist (vgl. Tab. 2-3, Gl. 2-21). Die Säure-Base und reduktiv-oxidativen Eigenschaften müssen also nicht miteinander korrelieren [Iva03].

Eine Totaloxidation der Zwischenprodukte an der Oxidoberfläche ist begünstigt, wenn diese durch kleine M-O-Bindungsenergien und eine geringe Elektronegativität (d.h. stark basisch) charakterisiert ist. Hingegen wird eine hohe Intermediat-Selektivität bei der Ethanol-Umsetzung erreicht, wenn Oxide mit einem sehr elektronegativen Metallatom wie z.B. MoO_3 verwendet werden. Verglichen mit einer partiellen Oxidation bis zu den Zwischenprodukten sollte bei einer Totaloxidation eine höhere Sensorantwort auftreten [Iva03].

Tabelle 2-2: Vergleich der katalytischen Aktivität der Ethanol-Umsetzung an verschiedenen Oxiden ($m(\text{Oxid}) = 300$ mg; $T = 400^\circ\text{C}$; $p(\text{EtOH}) = 1,58 \times 10^{-2}$ atm; $p(\text{H}_2\text{O}) = 7,11 \times 10^{-2}$ atm; Gasfluss: 36,6 ml/min) [Nak94].

Oxid	Umsatz in %	Ausbeute in %			
		Acetaldehyd	Ethen	Aceton	Sonstige
Al_2O_3	79,5	2,3	74,0	0	3,2
CdO	19,4	7,2	0,9	11,3	0
Fe_2O_3	79,3	2,8	3,0	70,2	3,3
SnO_2	20,1	20,1	0	0	0
	38,9	11,0	0	19,9	8,0
ZnO	57,9	26,2	11,2	17,5	3,0

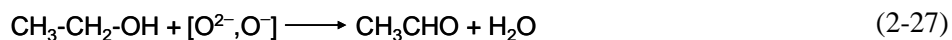
Tabelle 2-3: Vergleich der katalytischen Aktivität der Isopropanol-Umsetzung, der Metall-Sauerstoff-Bindungsenergie $E_{\text{M-O}}$ und der Elektronegativität χ verschiedener Oxide ($\chi = \chi_0(2n+1)$ mit χ_0 : Pauling-Elektronegativität [Atk06]; n: Metallionenladung); ($m(\text{Oxid}) = 200$ mg; $T = 250^\circ\text{C}$; $p(\text{iPrOH}) = 1,11$ kPa; $p(\text{N}_2) = 98,0$ kPa; Gasfluss: 30 ml/min [Shin99]).

Oxid	Selektivität in % für Isopropanol		Selektivität in % für Ethanol [Nak94]		$E_{\text{M-O}}$ [kcal/mol]	χ
	Dehydrierung	Dehydratisierung	Dehydrierung	Dehydratisierung		
Al_2O_3	0,0 [Shin99]	100,0 [Shin99]	2,9	93,1	195,9 [Buk02]	11,27
CdO	94,4 [Shin99]	5,6 [Shin99]	95,4	4,6	60,9 [Buk02]	8,45
Fe_2O_3	69,9 [Iva03]	32,1 [Iva03]	92,1	3,8	56 [Iva03]	13,72
In_2O_3	65,3 [Iva03]	34,7 [Iva03]			111,3 [Buk02]	12,46
MoO_3	79,3 [Iva03]	20,7 [Iva03]			91 [Iva03]	30,55
					125,3 [Oli03]	
SiO_2	5,0 [Shin99]	95,0 [Shin99]			153,9 [Buk02]	17,10
SnO_2	69,7 [Iva03]	30,3 [Iva03]	100	0	70 [Iva03]	17,64
			79,4	0	69,4 [Buk02]	
ZnO	97,8 [Shin99]	2,2 [Shin99]	75,5	19,3	37,1 [Cle91]	8,25

2.6.2 Ethanol-Gassensorik von In_2O_3

Die maximale Ethanol-Empfindlichkeit weisen In_2O_3 -Sensoren bei Betriebstemperaturen von 270 – 460°C auf (270°C (Sol-Gel-Synthese; Kalzinierung 500°C) [Epi07]; 300°C (durch Elektrosinnen hergestellte Nanofaser; Kalzinierung 700°C) [Zhe09]; 360°C (Sol-Gel-Synthese; ausgeheizt bei 300°C) [Iva03]; 460°C (Hohlkugeln aus Hydrothermal-Synthese; Kalzinierung 500°C) [Kim11]). Als Mechanismus wird die Oxidation

des Ethanol über Acetaldehyd oder Ethen vorgeschlagen (Gl. 2-21, Gl. 2-22) [See12, Iva03]. Dabei wird von der gleichen Selektivität bezüglich der beiden Mechanismen ausgegangen wie bei der Isopropanol-Umsetzung. In Tab. 2-3 ist die katalytische Aktivität von einigen Metalloxiden hinsichtlich ihrer Isopropanol-Umsetzung zu sehen. Als dominierender Mechanismus wird für das In_2O_3 eine oxidierende Dehydrierung angenommen, bei der das Ethanol durch adsorbierte Sauerstoffspezies auf der In_2O_3 -Oberfläche zu Acetaldehyd und Wasser umgesetzt wird:



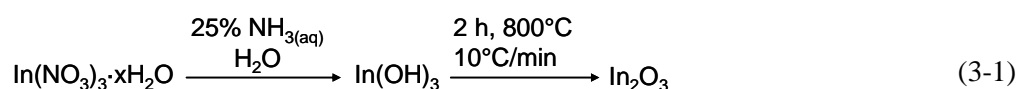
Der Gittersauerstoff nimmt nur bei hohen Betriebstemperaturen (300-400°C) an der Umsetzung teil [Iva03].

In_2O_3 besitzt eine vergleichsweise hohe In-O-Bindungsenergie und eine geringe Elektronegativität (siehe Tab. 2-3), was gemäß Kap. 2.6.1 einen Dehydrierungsmechanismus begünstigt.

3 Experimentalteil

3.1 Synthese von In_2O_3

Für die Herstellung des Indiumoxidsensormaterials wurden 2,5 g Indium(III)-nitrat Hydrat ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich; 99,99%) in 50 ml deionisiertem Wasser gelöst. Durch Zugabe von 10 ml Ammoniaklösung (25 wt%) wurde bei pH 10 Indiumhydroxid ausgefällt, welches durch Dekantieren und Zentrifugieren (4500 Umdrehungen/min; 10 min) mit einer Tischzentrifuge (WiseSpin CF-10; Witeg) gesammelt wurde. Zur Reinigung wurde der weiße Feststoff in deionisiertem Wasser suspendiert und erneut abzentrifugiert. Anschließend wurde das Indiumhydroxid 24 h bei 100°C in einem Trockenschrank getrocknet und in einem Mörser zermahlen. Nach der Kalzinierung in einem Kammerofen (Carbolite CWF1100) bei 800°C (10°C/min, 2 h) wurde das gelbe Indiumoxid gemörsert und mit einem Sieb (Maschenweite: 56 µm; Retsch) separiert.



Um die geeignetste Probe für die *in situ* Messungen zu finden, wurde bei der In_2O_3 -Synthese die Kalzinierungstemperatur (300°C, 500°C, 800°C) variiert.

3.2 Operando Messung am Gassensor

Mit dem *operando* Messaufbau (siehe Abb. 3-1) kann simultan zur Erfassung der Gassensorik (elektrische Widerstandsaufnahme; Kap. 3.4) eines In_2O_3 -Sensorelements auch *in situ* Raman-Spektroskopie (Kap. 3.11) an diesem gemessen werden. Parallel dazu kann die Gasphase mittels FTIR-Gasphasenspektroskopie (Kap. 3.12) analysiert werden.

Im Zentrum des Aufbaus steht eine Gaszelle (aus Teflon; 5 ml Volumen; Abb. 3-2) mit Quarzfenster (Suprasil; Heraeus), die in der Mechanikwerkstatt (Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) angefertigt wurde. Durch das Quarzfenster können die *in situ* Raman-Experimente am Sensorelement durchgeführt werden. Der In_2O_3 -Gassensor (siehe Kap. 3.4.1.1) kann über einen Sensorhalter (aus Teflon) mittels Platindrähten (99,9%; $d = 0,125$ mm; Chempur) kontaktiert und in die Gaszelle eingebaut werden, wobei die Platindrähte außerhalb der Gaszelle mit Messleitungen verbunden sind, um den elektrischen Widerstand des Sensormaterials auszulesen und die Widerstandsheizung des Gassensors zu betreiben. Über 1/8"-Edelstahlrohrleitungen können die jeweiligen Gase (Kap. 3.5) mit Hilfe von Massendurchflussreglern (engl.: *mass flow controller*, *MFC*; Bronckhorst) für die Gassensorikexperimente dosiert bzw. hinter der Gaszelle zur Quantifizierung an das FTIR-Spektrometer abgeführt werden. Zur Vermeidung von Gasreaktionen wurde der Abstand zwischen Gaszelle und FTIR-Gerät möglichst kurz (1,5 m Edelstahlrohrleitung) gehalten. Außerdem wurde die Rohrleitung mit Heizschnüren (Hillesheim) auf 100°C geheizt, um Kondensation zu minimieren.

Die Messung verlief automatisiert, so dass kontinuierlich Widerstands-, Raman- und FTIR-Messdaten produziert werden konnten. Währenddessen wurden permanent Gasmischungen mit einem Gasfluss von meist 40 ml_n/min über den Sensor geleitet. Als Trägergas wurde beispielsweise synthetische Luft (80% N_2 , 20% O_2) oder Stickstoff eingesetzt, welches mit 250 ppm Ethanol in synthetischer Luft oder Stickstoff zyklisiert wurde. Alternativ konnte auch Feuchtigkeit über einen Sättiger oder Kohlenstoffdioxidgas beige-mischt werden. Der Widerstand wurde alle 500 ms mitprotokolliert. Bei den Raman-Messungen lag die

Messzeit eines Spektrums typischerweise bei ca. 1000 s und wird bei den einzelnen Spektren angegeben. Die Messzeit eines IR-Spektrums betrug 600 Scans (~505 s).

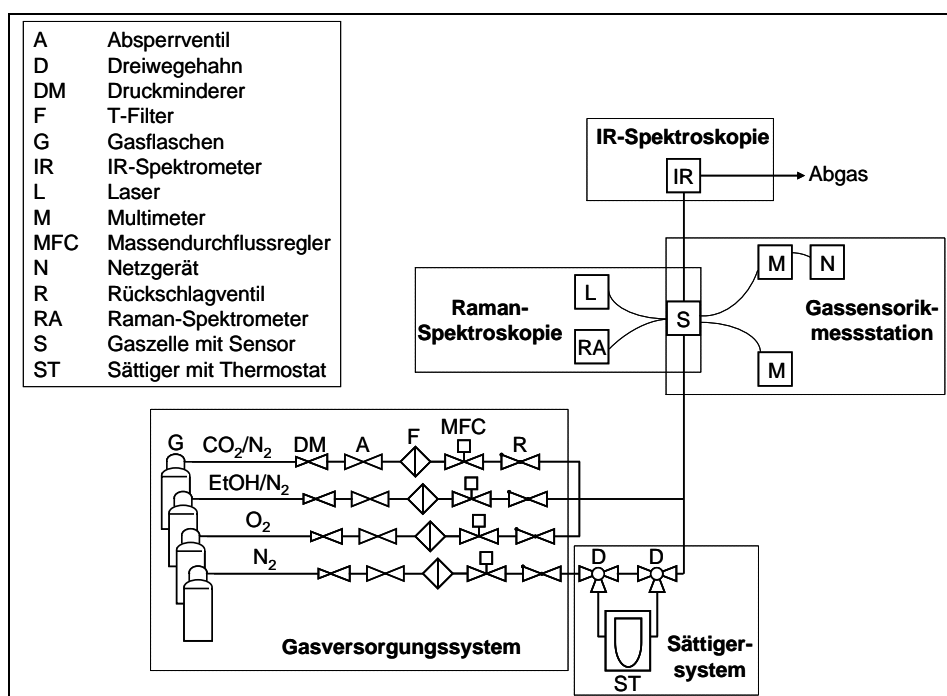


Abbildung 3-1: Fließbildschema des experimentellen Aufbaus.

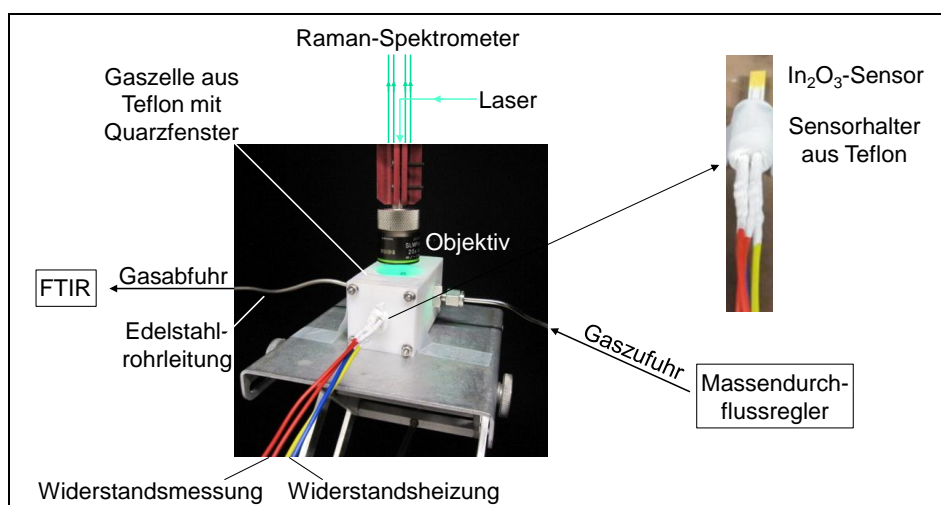


Abbildung 3-2: Foto der Gaszelle im *operando* Messaufbau mit In_2O_3 -Gassensor.

3.3 Umsatzmessung am In_2O_3 -Pulver

Da die Gasproduktkonzentrationen der Sensorreaktion sehr gering sind, wurden zur Identifikation der Gasprodukte zusätzlich Umsatzmessungen an Pulverproben in einem Rohrofenaufbau durchgeführt. Dazu wurde Indiumoxidpulver in die Mitte eines Quarzrohrs ($d_{\text{au\ss en}} = 6 \text{ mm}$; $l = 400 \text{ mm}$; Glasbläserei, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) gefüllt und mit Quarzwolle fixiert. Anschließend wurde das Quarzrohr mit dem In_2O_3 in einem Rohrofen (MTF 12/25A; geheizte Länge 250 mm; Carbolite) erhitzt. Währenddessen wurde ein Gasfluss (z.B. 250 ppm Ethanol in synthetischer Luft) angelegt und die Gasprodukte mit IR (Kap. 3.12) oder MS (Kap. 3.13) analysiert, wobei die Temperatur während der Messung konstant gehalten wurde. Um die

Reaktion des Messwandlers zu untersuchen, wurde der Umsatz an einem leeren extrudierten Aluminiumoxidrohr (AD-998; Reinheit 99,8%; mittlere Kristallgröße 6 μm ; $d_{\text{au\ss en}} = 6,35 \text{ mm}$; $d_{\text{innen}} = 3,8 \text{ mm}$; Länge: 400 mm; Technische Keramik Frömmgen GmbH) vermessen.

3.4 Gassensorik

3.4.1 Gassensor

3.4.1.1 Aufbau

Für die *in situ* Messungen wurde das Sensormaterial auf einen an der Universität Tübingen [Wei13] entwickelten Messwandler präpariert, welcher von Dr. Aleksander Gurlo (Arbeitskreis Prof. Dr. Ralf Riedel, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt) zur Verfügung gestellt wurde (siehe Abb. 3-3). Das Substrat ($L \times B \times H = 25,5 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm} \times 0,6 \text{ mm}$; CeramTec) besteht aus Aluminiumoxid und wurde mittels Siebdruckverfahren² mit Platin-Dickschichtstrukturen versehen: Auf der Vorderseite befinden sich interdigitierte Platin-Elektroden und auf der Rückseite eine Platin-Widerstandsheizung (vgl. Kap. 2.1). Der Elektrodenabstand beträgt $\sim 300 \mu\text{m}$ und die Fläche der In_2O_3 -Schicht belief sich auf $\sim 4,2 \times 7 \text{ mm}$.

Zur Präparation der In_2O_3 -Dickschicht wurden $\sim 20 \text{ mg}$ In_2O_3 gemörsert, mit einem $56 \mu\text{m}$ Sieb separiert und ca. 10 min mit Hilfe eines Ultraschallbads in deionisiertem Wasser suspendiert. Anschließend wurde die Suspension auf das Al_2O_3 -Substrat getropft. Der Sensor wurde 24 h bei 100°C getrocknet.

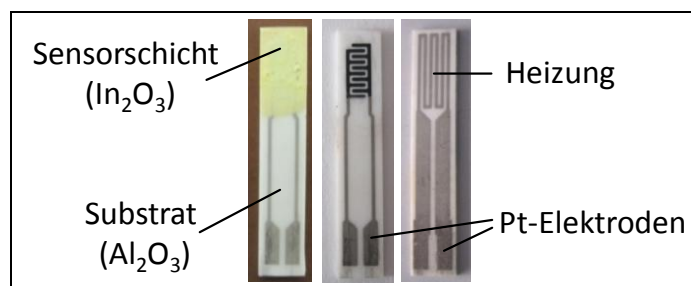


Abbildung 3-3: Foto des In_2O_3 -Gassensors für die *in situ* Messungen.

3.4.1.2 Temperaturkalibrierung

Da bei dem eingesetzten Messwandler keine Möglichkeit zur direkten Temperaturmessung integriert ist, und die Heizeffizienz bezüglich der Sensorschicht nicht bekannt war, wurde eine Temperaturkalibrierung in Abhängigkeit der Heizleistung an der In_2O_3 -Sensorschicht mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurde die temperaturabhängige Verschiebung der Wellenzahl [Fer94, Mah08] der größten In_2O_3 -Bande (307 cm^{-1}) mit der Multi-Sensor-Plattform MSP 632 (Heraeus; Abb. 3-4) [Heraeus] gemessen, die zusätzlich zur Pt-Heizung und der interdigitierten Pt-Elektrodenstruktur (Elektrodenabstand $10 \mu\text{m}$) einen Temperatursensor (Pt 1000) beinhaltet. Es handelt sich jeweils um Platin-Dünnschichten auf einem Keramik-Substrat ($L \times B \times H = 6,1 \text{ mm} \times 3,2 \text{ mm} \times 0,4 \text{ mm}$), wobei die Heizung und der Temperatursensor mit einer isolierenden Glasschicht bedeckt sind (vgl. Aufbau in Abb. 2-1). Die In_2O_3 -Sensorschicht wurde auf die nicht-passivierte Elektrodenstruktur aufgebracht. Nach der Bestimmung der Wellenzahlverschiebung in Abhängigkeit der Temperatur (siehe Abb. 3-5 Einfügung rechts unten) konnte die Heizleistung des für die *in situ* Messungen benutzten Sensorelements in Abhängigkeit der Wellenzahlverschiebung gemessen werden und somit die Temperatur kalibriert werden. Die Temperaturkalibrierung mittels Raman-Spektroskopie war vergleichbar

mit der Temperatur, die sich aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Platinheizung (nach DIN EN 60751 [DIN09]; Gl. 3-2 bzw. Gl. 3-3) ergibt. In Abb. 3-5 ist die durch Raman-Spektroskopie kalibrierte Temperatur in Abhängigkeit des elektrischen Widerstands der Pt-Widerstandsheizung des für die *in situ* Messungen verwendeten Gassensors gezeigt. Zum Vergleich ist die Temperatur aufgetragen, die nach Gl. 3-3 aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Platin-Widerstands berechnet wurde:

$$R = R_0(bT^2 + aT + 1) \quad (3-2)$$

$$T(R) = \frac{1}{2b} \cdot \left[a - \sqrt{a^2 + 4b \left(1 - \frac{R(T)}{R_0} \right)} \right] \quad (3-3)$$

($a = 3,9083 \cdot 10^{-3}/^\circ\text{C}$; $b = -5,775 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}^2$; R_0 = Nennwiderstand bzw. Widerstand bei 0°C ; Formel gilt im Bereich von 0 bis 850°C).

Abgesehen von den Fehlern der Temperaturkalibrierung kommen während den *in situ* Messungen zusätzlich die Laserbestrahlung, die Gaswärmekapazität bzw. Feuchtigkeit und der Gasfluss als Fehlerquellen für die Temperatur in Frage. Der Einfluss der Laserleistung auf die Temperatur des kompletten Sensors wurde ebenfalls mit der Multi-Sensor-Plattform MSP 632 (Heraeus) gemessen und erwies sich als vernachlässigbar, da die Temperaturänderung ($< 1,5^\circ\text{C}$ bei 7 mW) innerhalb der Temperaturschwankung lag. Allerdings wurde eine punktuelle Temperaturerhöhung von $< 50^\circ\text{C}$ am Laser-bestrahlten Messfleck festgestellt (siehe Kap. 5.3). Auf die Beeinflussung des Sensorwiderstands durch die Laserleistung wird ebenfalls in Kap. 5.3 eingegangen. Mit Ausnahme von Helium und Wasser sind die spezifischen Wärmekapazitäten der verwendeten Gase (siehe Kap. 3.5) entweder klein oder das jeweilige Gas (z.B. Ethanol) wurde nur in sehr niedrigen Konzentrationen (ppm-Bereich) eingesetzt, so dass der Einfluss auf die Temperatur als vernachlässigbar angesehen wurde. Da Helium nicht bei Messungen mit dem Gassensor benutzt wurde, wurde nur der Einfluss von Feuchtigkeit in Abhängigkeit des Gasflusses auf die Heiztemperatur untersucht (siehe Abb. 3-6). Demnach tritt bei dem für die *operando* Experimente angelegten Gasfluss von $40 \text{ ml}_n/\text{min}$ ohne Feuchtigkeit eine Abkühlung von $< 4^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ auf. In Anwesenheit von 100% Feuchtigkeit (Raumtemperatur) kann von einer Abkühlung $< 11^\circ\text{C} \pm 13^\circ\text{C}$ ausgegangen werden. Die angegebenen Temperaturen in dieser Arbeit wurden nicht korrigiert, sondern aus der beschriebenen Temperaturkalibrierung berechnet.

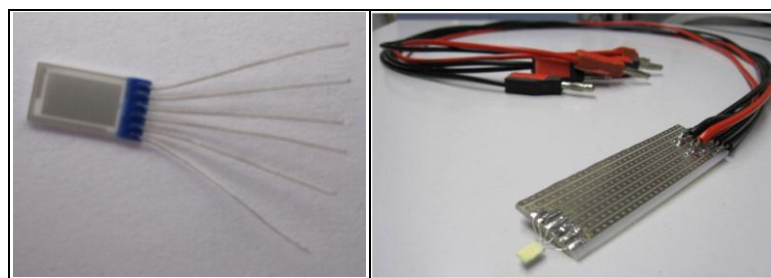


Abbildung 3-4: Fotos der Multi-Sensor-Plattform MSP 632 (Heraeus). Links: ohne Sensorschicht. Rechts: mit In_2O_3 -Sensorschicht und Messleitungen.

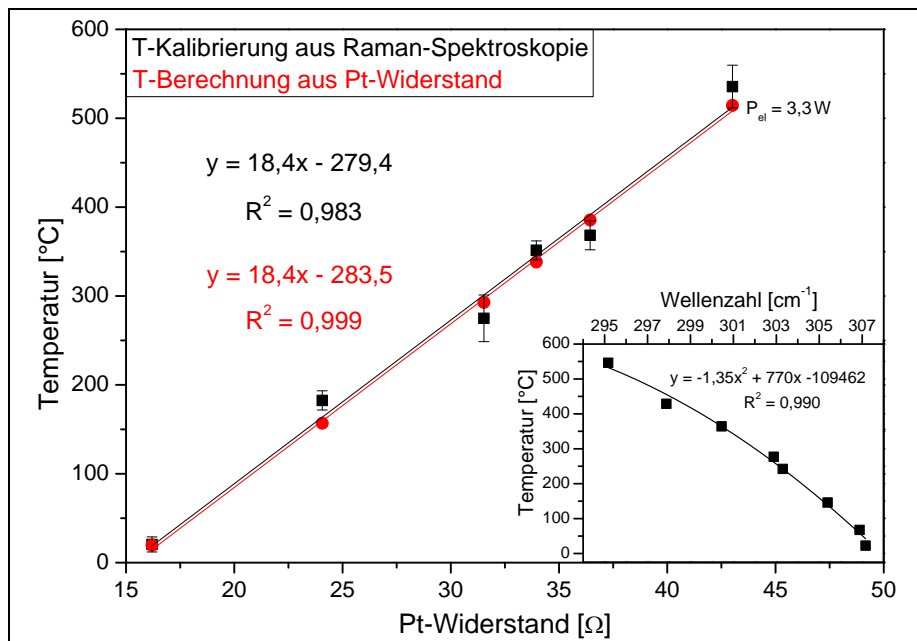


Abbildung 3-5: Vergleich der Temperaturkalibrierung mittels Raman-Spektroskopie mit der nach DIN EN 60751 berechneten Temperatur der Platinheizung. Einfügung rechts unten: Temperaturabhängige Wellenzahlverschiebung der In_2O_3 -Raman-Bande bei 307 cm^{-1} .

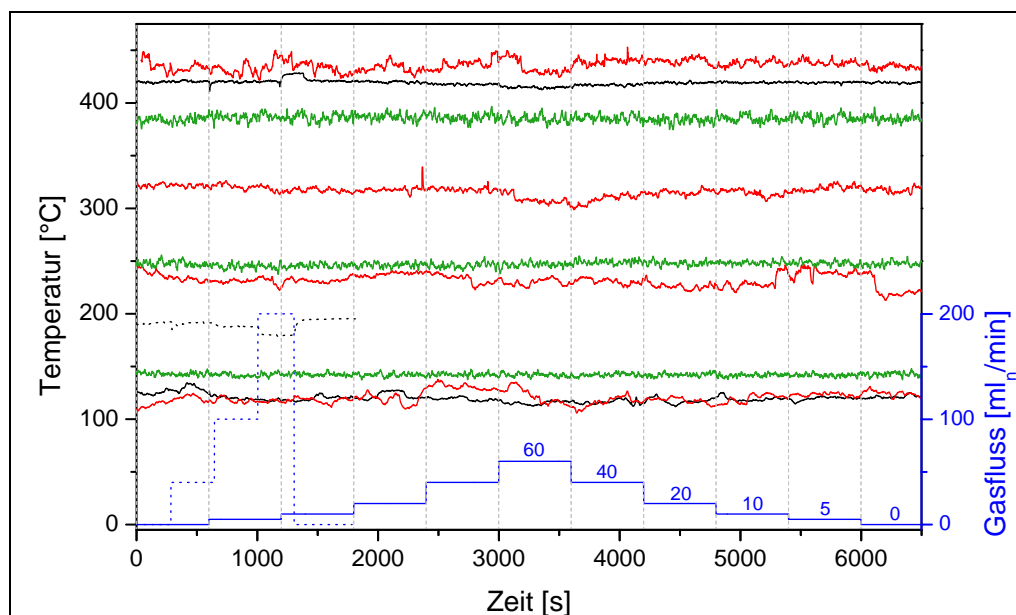


Abbildung 3-6: Temperaturschwankung des Pt 1000-Tempersensors der Multi-Sensor-Plattform MSP 632 (Heraeus) durch Gasfluss. Mit In_2O_3 -Beschichtung: in Stickstoff (schwarz), in 100% Wasser/Stickstoff (rot); unbeschichtet: in 100% Wasser/Stickstoff (grün).

3.4.2 Elektrische Messung

Der elektrische Schichtwiderstand des Sensormaterials wurde während den *in situ* Messungen mit einem Keithley 175A Autoranging Multimeter (Messbereich bis $200\text{ M}\Omega$; Fehler $< 2\%$) gemessen und über eine GPIB-USB-HS-Schnittstelle (engl.: *General Purpose Interface Bus*, *GPIB*; *Universal Serial Bus*, *USB*; *Hi-Speed*, *HS*) von National Instruments mit LabView 8.0 (National Instruments) alle 500 ms aufgezeichnet. Die Platinwiderstandsheizung des Sensors wurde mit einem regelbaren Netzteil ($0\text{--}32\text{ V}$; max. $1,5\text{ A}$) von Gossen Konstanter betrieben, wobei die Spannung direkt am Netzteil abgelesen wurde, und die Stromstärke

mit dem Fluke 75 Multimeter (maximale Auflösung 0,01 mA) bestimmt wurde. Die Temperaturkalibrierung der Widerstandsheizung wurde in Kap. 3.4.1.2 beschrieben.

Zur Auswertung der Widerstandsmessungen wurde Origin 8.0 verwendet. Zur besseren Übersicht wurde der elektrische Widerstand jeweils logarithmisch aufgetragen. Die Sensorempfindlichkeit S wurde durch die relative elektrische Widerstandsänderung (für oxidierende Gase $S = R_{\text{Zielgas}}/R_{\text{Trärgas}}$ bzw. für reduzierende Gase $S = R_{\text{Luft}}/R_{\text{Trärgas}}$) berechnet, wobei der Fehler von S unter reversiblen Betriebsbedingungen $\sim 7\%$ beträgt. Als Ansprech- bzw. Erholungszeit wurde die Zeit bestimmt, die vom Beginn der Sensorantwort auf das Zielgas bis zum Erreichen von 90% des Endsignals bzw. Ausgangssignals des Sensors vergangen ist. Für den Fehler der Ansprech- und Erholungszeit wurde 2 s angenommen. Um Korrelationen mit simultan verwendeten Messmethoden aufzustellen, wurde jeweils der Widerstand des Gleichgewichtszustands aufgetragen.

3.5 Gasversorgungssystem

Das Gasversorgungssystem für die Gassensorikexperimente ist in Abb. 3-1 gezeigt. Die Gasflaschen waren über Edelstahlrohrleitungen mit Massendurchflussreglern (engl.: *mass flow controller*, *MFC*; Bronckhorst) verbunden, die über ca. 2,5 m lange 1/8"-Edelstahlrohrleitungen das Gas zur Sensorzelle transportierten. Die Steuerung des Gasflusses erfolgte mit der Software FlowView V1.15 von Bronckhorst, wobei die Abweichung des Gasflusses etwa 1% betrug. Folgende Gase wurden in dieser Arbeit zwecks Kalibrierung bzw. als Reaktant verwendet:

- Sauerstoff 5.0: 99,999 Vol.-%; Verunreinigungen: $\leq 0,2$ ppm CO_2 , $\leq 0,2$ ppm C_nH_m , ≤ 3 ppm H_2O , ≤ 10 ppm $\text{N}_2 + \text{Ar}$; Westfalen AG;
- Stickstoff 5.0: 99,999 Vol.-%; Verunreinigungen: ≤ 1 ppm C_nH_m , ≤ 3 ppm O_2 , ≤ 5 ppm H_2O ; Westfalen AG;
- Helium 5.0: 99,999 Vol.-%; Verunreinigungen: ≤ 1 ppm C_nH_m , ≤ 2 ppm O_2 , ≤ 3 ppm H_2O , ≤ 5 ppm N_2 ; Westfalen AG;
- 1000 ppm $\pm 5\%$ Ethanol in Stickstoff: 99,99 Vol.-%; Verunreinigungen: ≤ 1 ppm C_nH_m , ≤ 3 ppm O_2 , ≤ 5 ppm H_2O ; Westfalen AG;
- 985 ppm ± 20 ppm Kohlenstoffmonoxid in Stickstoff: $\geq 99,99$ Vol.-%; Verunreinigungen: $< 0,1$ ppm H_2 , $< 0,3$ ppm Ar , $< 0,3$ ppm C_nH_m , < 3 ppm O_2 , < 4 ppm H_2O ; Air Liquide;
- 10200 ppm ± 200 ppm Kohlenstoffdioxid in Stickstoff: $\geq 99,99$ Vol.-%; Verunreinigungen: $< 0,3$ ppm C_nH_m , < 3 ppm O_2 , < 4 ppm H_2O ; Air Liquide;
- 1025 ppm ± 21 ppm Ethen in Stickstoff: 99,99 Vol.-%; Verunreinigungen: $< 1,2$ ppm $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$, < 3 ppm O_2 , < 3 ppm H_2O ; Air Liquide;
- 1026 ppm ± 51 ppm Acetaldehyd in Stickstoff: $\geq 99,99$ Vol.-%; Verunreinigungen: $< 0,2$ ppm C_nH_m , < 2 ppm O_2 , < 3 ppm H_2O , < 5 ppm Ar ; Air Liquide.

Flüssigkeiten wurden über einen Sättiger ($V_{\text{befüllt}} \sim 80$ ml; Glasbläserei, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt; Aufbau siehe [Thi11]) für die Reaktion mit dem Sensor dosiert. Dazu konnte der gewünschte Sättigungsdampfdruck der Flüssigkeit durch ein Thermostat (CC2, -25 - 200°C , Huber) über die Temperatur eingestellt und von durchgeleitetem Stickstoffgas aufgenommen werden, um zum Sensor transportiert zu werden. Die 1/8"-Edelstahlrohrleitungen wurden durch HST-Heizschnüre (Hillesheim) auf 100°C geheizt, damit

die jeweilige Flüssigkeit nicht darin auskondensieren konnte. Folgende Flüssigkeiten wurden als Gas über den Sättiger dem Sensor zugeführt bzw. als Referenz verwendet:

- vollentsalztes Wasser: TU Darmstadt;
- Ethanol (absolut AnalaR Normapur): > 99,8%, VWR;
- Methanol: 99,8%, Sigma-Aldrich;
- Formaldehyd: 37 wt% in H₂O, Sigma-Aldrich;
- Ameisensäure: 98%, VWR;
- Ethylenglykol: 99,8%, Sigma-Aldrich;
- Essigsäure: 96%, VWR.

3.6 Röntgenbeugung

Die hergestellten Proben wurden von Dr. Kathrin Hofmann (Arbeitskreis Prof. Dr. Barbara Albert, Anorganische Chemie, TU Darmstadt) mittels Röntgenbeugung (engl.: *X-ray diffraction*, *XRD*) untersucht. Dazu wurde das Pulverdiffraktometer Stadi P der Firma Stoe verwendet. Als Röntgenstrahlung wurde monochromatische Cu K_{α1}-Strahlung (8047,8 eV (= 1,5406 Å) [Tho09], 40 kV, 40 mA) eingesetzt (Monochromator: Ge (111)). Mit einem linearen PSD Detektor (engl.: *position sensitive detector*, *PSD*; Öffnungswinkel 5,34°) wurde die Transmission gemessen. Der Fokusradius betrug 130 mm.

Um die mittlere Kristallgröße *D* abzuschätzen, wurden die Diffraktogramme mit der Scherrer-Gleichung ausgewertet:

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (3-4)$$

(*K*: Kristallform-abhängiger numerischer Faktor (hier *K* = 0,89); *B*: Halbwertsbreite des jeweiligen Beugungsreflex im Bogenmaß; *λ*: Röntgenwellenlänge (hier Cu K_{α1} (*λ* = 1,5406 Å)); *θ*: Bragg-Winkel).

Als Linienprofil kann ein Voigt-Profil angenommen werden [Lan78]. Da die Linienverbreiterung des Diffraktometers nicht bekannt bzw. vernachlässigbar war, wurde für die Bestimmung der Halbwertsbreite jeweils der intensivste Beugungsreflex (bei 30,6°) mit einem Lorentz-Profil mittels Origin 8.0 gefittet. Je kleiner die Kristallgröße, umso breiter ist folglich der Röntgenreflex, wobei die Scherrer-Gleichung (je nach Messgerät, Probe oder Signal-zu-Rausch-Verhältnis) nur für Kristallgrößen < 100 nm angewendet werden kann [Hol11, Kri98]. Der Fehler der bestimmten mittleren Kristallgrößen wird auf ~5 nm geschätzt.

3.7 N₂-Physisorption

Die Porosität (mittlerer Porenradius *r* in nm, Porenradienverteilung *dv/dr* in m²/g) und spezifische Oberfläche (*S* in m²/g) der jeweiligen Probe wurde von Dr. Mathias Nowotny (Arbeitskreis Prof. Dr. Jörg Schneider, Anorganische Chemie, TU Darmstadt) mit dem Nova 3000e Gerät der Firma Quantachrome Instruments bestimmt. Um die Proben von Wasser und anderen Verunreinigungen auf der Oberfläche zu befreien, wurden diese vor der Messung 16 h im Vakuum bei 250°C ausgeheizt. Die Aufnahme der Adsorptions-Desorptions-Isothermen erfolgte mit einer volumetrisch-statischen Mehrpunktbestimmung bei 77,350 K, wobei Stickstoff als Analysengas benutzt wurde.

Zum Messen und Auswerten diente die Software NovaWin 10.0. Für das Gerät liegt der messbare Bereich der spezifischen Oberfläche über 2,000 m²/g und der Bereich der Porendurchmesser bei 0,35-200 nm. Die Mehrpunkt-BET-Analyse (nach Brunauer, Emmett und Teller, BET [Sin85]) wurde zur Auswertung der spezifischen Oberfläche eingesetzt. Mit Hilfe der DFT (engl.: *density functional theory*, *DFT*) wurde die Bestimmung des mittleren Porenradius und der Porenradienverteilung durchgeführt. Folgende Parameter wurden verwendet: Modell N₂ bei 77 K auf Silika (zylindrische Pore, NLDFT-Gleichgewichtsmodell (engl.: *non-linear density functional theory*)); Stickstoff-Adsorbat Temperatur 77,350 K; Molekulargewicht 28,013 g/mol; Adsorptionsquerschnitt 16,200 Å²; Flüssigkeitsdichte: 0,808 g/cm³. Bei den Proben variierte der Fehler der Auswertung je nach Mikroporenanteil.

Die theoretischen Hintergründe zur N₂-Physisorption können in [Sin85] nachgelesen werden.

3.8 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie

Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) wurde mit dem Philips XL30 FEG (engl.: *field emission gun*, *FEG*) im Institut für Material- und Geowissenschaften (TU Darmstadt) durchgeführt. Für die Aufnahme der Mikroskopbilder wurde ein SE-Detektor (Sekundärelektronen, SE) eingesetzt. Die Proben wurden im Hochvakuum vermessen. Die Beschleunigungsspannung (engl.: *accelerating voltage*, *Acc.V*), Auflösung (engl.: *magnitude*, *Magn*) und der Arbeitsabstand (in mm; engl.: *working distance*, *WD*) werden jeweils bei den einzelnen Bildern angegeben. Für die Probenpräparation wurde der komplette Sensor mit Messwandler auf einem Kohlenstoffklebeband (engl.: *carbon tape*) befestigt, welches auf einen Aluminiumhalter geklebt wurde.

3.9 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, *XPS*; oder *electron spectroscopy for chemical analysis*, *ESCA*) wurde je nach Probe mit verschiedenen XPS-Systemen durchgeführt. Bei dem einen Spektrometer handelt es sich um ein LHS/SPECS EA200 MCD System, wobei zur Anregung Mg K_α-Strahlung (1253,6 eV (= 9,89 Å) [Mou92]; 12 kV; 14 mA) verwendet wurde. Das Gerät besteht aus vier Vakuumkammern, so dass die Probe über die Schleuse (Atmosphärendruck bis 10⁻³ mbar), die Präparationskammer (10⁻⁴ bis 10⁻⁷ mbar) und das Doppelkreuz (10⁻⁷ bis 10⁻⁸ mbar) in die Mess- bzw. Analysenkammer (10⁻⁸ bis 10⁻¹⁰ mbar) geschoben werden konnte. Durch die Modifizierung der Schleusenkammer konnte die Probe mit einem kontinuierlichen Gasfluss behandelt werden. Dabei erfolgte der Transfer von/zur Analysenkammer ohne Luftexposition (quasi *in situ*) [Hes07]. Unterhalb des Probenhalters befand sich eine Heizmöglichkeit. Die XPS-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Zur Reinigung der Oberfläche konnte die Probe in der Messkammer mit einem ionisierten Argonstrom (3 kV; 10 mA; 3·10⁻⁷ mbar) behandelt werden (Sputtern). Während der XPS-Messung mit dem Programm SpecsLab 1.8.2 lag der Druck bei ca. 1·10⁻⁸ mbar, wobei die Auflösung des Übersichtsspektrums (Messbereich: -5-1200 eV; Passenergie: 96 eV) 0,4 eV und die der Bindungsspektren (Passenergie: 48 eV) 0,1 eV betrug. Der Messfleck umfasste 7 x 4 mm². Zur Probenpräparation wurde die Pulverprobe als Suspension in Wasser auf einem Edelstahlträger (L x B x T = 12 mm x 8 mm x 0,6 mm) verteilt und getrocknet. Bei der Auswertung der Spektren wurden die Satellitensignale der Mg K_α-Strahlung entfernt. Um Messungen bei verschiedenen Passenergien vergleichen zu können, wurde die Transmissionsfunktion des Spektrometers bestimmt, indem eine gesputterte Au-, Ag- und Cu-Folie bei verschiedenen Passenergien vermessen wurde und die Peaks bei 932,67 eV (Cu

$2p_{3/2}$), 368,25 eV (Ag $3d_{5/2}$) und 84,0 eV (Au $4f_{7/2}$) verglichen wurden. Die Bindungsenergie-Skala wurde ebenfalls anhand der Folienproben kalibriert.

Mit dem anderen XPS-System, das SSX 100ESCA Spektrometer der Firma Surface Science Laboratories Inc., wurden Proben von Herrn Karl Kopp vermessen. Zur Anregung wurde monochromatische Al K_{α} -Strahlung (1486,6 eV (= 8,34 Å) [Mou92], 9 kV; 19 mA) verwendet. Der Messfleck wies eine Größe von $0,25 \times 1,00 \text{ mm}^2$ auf. Während der Messung belief sich der Druck in der Messkammer auf $< 10^{-8}$ mbar. Die Übersichtsspektren (Messbereich: 0-1100 eV; Passenergie: 150 eV; Schrittweite/Messpunkt: 0,5 eV; Neutralisator-Energie: 0,5 eV) wurden mit einer Auflösung von 0,16 eV gemessen und bei den Bindungsspektren (Passenergie: 50 eV; Schrittweite/Messpunkt: 0,1 eV; Neutralisator-Energie: 0,5 eV) betrug die Auflösung 0,054 eV. Die Pulverproben wurden zur Präparation mit ca. 100 N/m^2 zwischen zwei Indiumfolien gepresst und anschließend wieder getrennt, wobei das Pulver auf beiden Folienseiten haften blieb. Eine dieser Folien wurde dann auf dem XPS-Probenhalter montiert.

Die Auswertung der XPS-Daten erfolgte mit dem Programm CASAXPS 2.3.15, wobei die Skala der Bindungsenergie so verschoben wurde, dass das ubiquitäre Kohlenstoffsignal bei 285,0 eV [Mou92] lag. Zur Bestimmung der ESCA-Elementkonzentrationen wurde im Übersichtsspektrum bei den Element-repräsentativen Signalen ein Untergrund-Abzug nach dem Shirley-Algorithmus durchgeführt und die Peakflächen durch die (im Programm enthaltenen) Empfindlichkeitsfaktoren der Orbital-Übergänge dividiert. Um Aussagen über den Oxidationszustand treffen zu können, wurden in den besser aufgelösten Bindungsspektren die einzelnen Bindungsanteile mit 30/70-Gauss-Lorentz-Profilen gefittet. Für den Fehler der Bindungsenergien wird $< 0,2 \text{ eV}$ angenommen und der Fehler der ESCA-Elementkonzentrationen wird auf 1% geschätzt.

Die Theorie der Photoelektronenspektroskopie kann in [Bri03] nachgelesen werden.

3.10 UV/Vis-Spektroskopie

Zur Messung von UV/Vis-Reflexionsspektren wurde das AvaSpec-ULS2048x14-USB2-Spektrometer der Firma Avantes verwendet. Das Spektrometer basiert auf einem Czerny-Turner Design mit einem UV-empfindlichen CCD-Detektor (engl.: *charge-coupled device*, *CCD*; 2048 x 14 Pixel). Der nutzbare Wellenlängenbereich liegt zwischen 200 und 1160 nm, wobei die UV-Quanteneffizienz (200-300 nm) 35-65% beträgt. Aufgrund der Spaltgröße von 25 µm und einem Gitter mit 300 Linien/mm, ist die Auflösung 1,4 nm. Zur Anregung diente die AvaLight-DHS (engl.: *Deuterium Halogen Light Source*, *DHS*), die aus einer Deuteriumlampe (Wellenlängenbereich 190-400 nm; 78 W/0,75 A) und einer Halogenlampe (Wellenlängenbereich 360-1500 nm; 5 W/0,2 A) besteht. Die Messung der Proben mit der AvaSpec Software erfolgte über einen Reflexionsmesskopf (7 x 400 µm Glasfaser), der in einem Winkel $< 90^\circ$ über der jeweiligen Pulverprobe positioniert wurde. Als Referenz wurde vor der Probenmessung ein Dunkel- (geschlossener „Shutter“, d.h. ohne Licht) und ein Weiß-Standard (Magnesiumoxid; MgO; Sigma-Aldrich) vermessen. Die Größenordnung des Messflecks lag je nach Abstand zum Messkopf im Bereich von wenigen mm. Die Messzeit betrug $100 \times 50 \text{ ms}$. Als Messmodus stand die Absorbanz und Reflexion (Transmissionsmodus) zur Auswahl.

Für die Auswertung der Spektren wurde Origin 8.0 benutzt. Die optische Bandlücke konnte näherungsweise aus den Maxima der ersten Ableitung der Absorbanz A nach der Photonenenergie $h\nu$ abgelesen werden. Als genauer wird allerdings die Bestimmung der Bandlücke aus den Reflexionsmessungen mit Hilfe der

Kubelka-Munk-Funktion angesehen. Da die diffuse Reflexion $R_{\infty} = \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Referenz}}}$ gemessen wurde und die Partikelgrößen der Proben in der Größenordnung der Wellenlängen lagen, konnte die Kubelka-Munk-Theorie [Kub31] angewendet werden, um die optische Bandlücke des Metalloxidsensormaterials abzuschätzen. Unter der Annahme einer unendlich dicken Probe lautet die Kubelka-Munk-Funktion $F(R_{\infty})$ [Mor07]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(100\% - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (3-5)$$

(K: Kubelka-Munk-Absorptionskoeffizient; S: Kubelka-Munk-Streukoeffizient).

Für einen Halbleiter mit direktem erlaubten Übergang hängt die Bandlücke E_g mit dem linearen Absorptionskoeffizienten α über Gl. 3-6 zusammen. Im Fall der diffusen Reflexion gilt $K = 2\alpha$, und wenn der Kubelka-Munk-Streukoeffizient S als konstant angenommen wird, folgt Gl. 3-7 aus Gl. 3-5 und 3-6 [Mor07]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3-6)$$

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (3-7)$$

($h\nu$: Photonenenergie; C_1, C_2 : Proportionalitätskonstante).

Durch die Auftragung von $[F(R_{\infty})h\nu]^2$ gegen die Photonenenergie $h\nu$ und die Extrapolation des linearen Bereichs bis zur x-Achse kann die direkte optische Bandlücke des Halbleiters am Schnittpunkt abgelesen werden [Mor07]. Als Fehler der optischen Bandlücke wird 0,1 eV angenommen.

Weitere theoretische Hintergründe zur UV/Vis-Spektroskopie können in [Hes12] nachgelesen werden.

3.11 Raman-Spektroskopie

Zur Vermessung der hergestellten Proben mittels Raman-Spektroskopie wurden unterschiedliche Laser-Anregungswellenlängen eingesetzt:

- 488,0 nm und 514,5 nm: Luft gekühlter Argon-Ionen-Laser (Ar^+) von Melles Griot; 35 LAP 431;
- $532,1 \pm 0,3$ nm: CW (engl.: *continuous wave*) Dioden-gepumpter Festkörperlaser von Cobolt; Cobolt-Samba 0532-04-01-0050-300;
- 632,8 nm: Helium-Neon-Laser (HeNe) von Melles Griot; 05-LHP-928;

Bei dem verwendeten Spektrometer HL5R (*HoloLabTM 5000R Modular Raman Spectrometer*) handelte es sich um das HoloSpec *f/1.8i (Holographic Imaging Spectrograph)* der Firma Kaiser Optical Systems. Um die jeweilige Laserwellenlänge heraus zu filtern, wurde der passende Notch-Filter (*holographic SuperNotch-PlusTM filter, HSPF*) eingesetzt, wobei die Laserabschwächung $> \text{OD } 6.0$ (engl.: *optical density, OD*; spektrale Filterkante $< 150 \text{ cm}^{-1}$) beträgt. Das jeweils eingebaute axiale Multiplex-Transmissionsgitter (*HoloPlexTM transmission grating, HPG*; Dispersion $\sim 2 \text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$) erlaubte eine simultane Aufnahme von zwei spektralen Wellenzahlbereichen (488,0 nm: bis $\sim 4400 \text{ cm}^{-1}$; 514,5 nm: bis $\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$; 532,1 nm: bis $\sim 4400 \text{ cm}^{-1}$; 632,8 nm: bis $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$), wobei im Messprogramm HoloGrams (außer beim 532,1 nm Lasersystem) durch unterschiedliche Intensitätskalibrierungen oder minimale Überlagerung der beiden spektralen Bereiche vertikale Intensitätssprünge (488,0 nm: 2322 cm^{-1} ; 514,5 nm: 2261 und 2333 cm^{-1} ; 632,8 nm: 2002 cm^{-1}) auftraten.

Als Detektor diente eine CCD-Kamera (engl.: *charge-coupled device*, *CCD*) der Firma Andor. Für die Messung mit dem 532,1 nm Laser wurde das Andor Modell DV420A-OE-134 (*Open Electrode CCD*, *OE*; 1024 x 255 Array mit 26 μm^2 Pixelgröße; Quantenausbeute (engl.: *quantum efficiency*, *QE*) bei 532,1 nm: ~40%) eingesetzt. Im Fall der anderen Laserwellenlängen wurde das Andor Modell DV401-FI-130 (*Front Illuminated CCD*, *FI*; 1024 x 127 Array mit 26 μm^2 Pixelgröße; QE(488,0 nm): ~22%; QE(514,5 nm): ~28%; QE(632,8 nm): ~48%) zur Detektion verwendet. Die Kamera wurde für die Messung mit einer thermoelektrischen Kühlung (Peltier-Element) auf -40°C temperiert.

Die Proben wurden in 180°-Rückstreugeometrie mit einem HFPH-FC-Sondenkopf (*Holographic Filtered Probe Head*, *HFPH*; *fiber-optic connector*, *FC*) vermessen, welcher über je ein Glasfaserkabel mit dem Laser und dem Spektrometer verbunden ist. Da der Sondenkopf ebenfalls einen Notch-Filter enthielt, wurde er je nach Anregungswellenlänge ausgetauscht.

Zur Fokussierung des Laserstrahls bzw. zum Einsammeln der zurückgestreuten Raman-Strahlung wurde in den Sondenkopf entweder eine Eintauchsonde oder ein Objektiv eingesetzt. Für die Charakterisierung der Proben wurde die Eintauchsonde (engl.: *long immersion probe*; Brennweite 3 mm; Öffnungsverhältnis $f/2$) verwendet und für die *in situ* Messungen wurde das Olympus Objektiv SLMPLN20x (Vergrößerung 20x, Arbeitsabstand 25 mm, Numerische Apertur 0,25) benutzt.

Im Messprogramm HoloGrams wurden für die jeweilige Laserwellenlänge die Wellenzahlskala und der Nullpunkt im Spektrum kalibriert. Die Intensitätsskala im Spektrum wurde nur bei der Erstinbetriebnahme des Gerätes kalibriert. Indem das Spektrum einer Argon oder Neon-Kalibrierlampe (L.O.T.-Oriel GmbH & Co. KG) gemessen wurde und mit bekannten Literaturwerten verglichen wurde, wurde die Wellenzahlskala bezüglich des Spektrometers bestimmt. Durch die Kalibrierung der Laserwellenlänge mit einer Eintauchsonde (engl.: *short immersion probe*; Brennweite 0 mm; Öffnungsverhältnis $f/2$) über einen Cyclohexanstandard (C_6H_{12} ; Merck; 99,9%; Bande 801,8 cm^{-1}) wurde der Nullpunkt im Spektrum festgelegt. Die Laserleistung am Probenort wurde mit dem Nova-Laserleistungsmessgerät (High sensitivity thermal sensor 12 A; 2 mW-12 W) von Ophir auf 6 mW eingestellt.

Die im Messprogramm HoloGrams eingestellten Messzeiten und Wiederholungen werden jeweils bei den gezeigten Messdaten angegeben, wobei sich die Messzeit um den Faktor vier verlängerte, da mit den Einstellungen automatischer Dunkel-Abzug (engl.: *Auto Dark Subtract*) und kosmischer Strahlungsfiler (engl.: *Cosmic Ray Filter*) gearbeitet wurde, um das Detektorrauschen und die kosmische Hintergrundstrahlung in den Raman-Spektren zu minimieren. Beim automatischen Dunkel-Abzug wird erst bei geschlossenem „Shutter“ (d.h. ohne Licht) ein Spektrum des Detektorsignals gemessen, dann ein Raman-Spektrum der Probe und anschließend die Differenz gebildet, so dass sich die Messzeit verdoppelt. Für den kosmischen Strahlungsfiler werden zwei Spektren gemessen und Pixel-für-Pixel miteinander verglichen. An den Positionen, an denen eine starke Abweichung zwischen beiden Spektren besteht, wird der Wert mit der höheren Intensität verworfen. Ansonsten werden beide Spektren gemittelt. Insgesamt musste also die eingestellte Messzeit mit dem Faktor vier multipliziert werden.

Die Auswertung und Darstellung der Raman-Spektren erfolgte mit dem Programm Origin 8.0. Zur Bestimmung der instrumentellen Linienverbreiterung des Raman-Spektrometers wurden aufgenommene Cyclohexan-Spektren benutzt. Dazu wurde die 801,8 cm^{-1} -Bande des Cyclohexans mit einem Voigt-Linienprofil gefittet, wobei der Anteil der natürlichen Linienbreite als Lorentz-Halbwertsbreite (engl.: *full width at half maximum*, *FWHM*) mit 4 cm^{-1} [McC00] konstant gehalten wurde, um die Gauss-Linienverbreiterung zu

bestimmen. Dadurch wurde die instrumentelle Linienverbreiterung auf ca. 5 cm^{-1} bestimmt ($488,0\text{ nm}$: $(6,8 \pm 1,3)\text{ cm}^{-1}$; $514,5\text{ nm}$: $(5,3 \pm 0,6)\text{ cm}^{-1}$; $532,1\text{ nm}$: $(6,78 \pm 0,05)\text{ cm}^{-1}$; $632,8\text{ nm}$: $(5,1 \pm 0,3)\text{ cm}^{-1}$). Der Durchmesser des Messflecks beträgt ca. $30\text{ }\mu\text{m}$ [Hes07].

Zur Korrelation der *in situ* Messmethoden wurde eine lineare Basislinienkorrektur bei den Raman-Banden der relevanten Spezies (siehe Tab. 6-3) durchgeführt und deren Intensität auf die Messzeit normiert. Anschließend wurde die maximale Intensität der Banden bestimmt und gegen die Zeit aufgetragen. Fehler aufgrund von Fokusvariationen waren bei den automatisierten Messungen vernachlässigbar. Die Auswertung der temperaturabhängigen Raman-Messungen erfolgte analog, nur dass die Spektren auf die intensivste In_2O_3 -Phononenbande normiert wurden.

Die Theorie der Raman-Spektroskopie kann in [Lew01] nachgelesen werden.

3.12 FTIR-Spektroskopie

Für die FTIR-Messungen (engl.: *Fourier transform infra-red, FTIR*) wurde das Spektrometer Vertex 70 von Bruker mit einem permanent justierten Rocksolid-Interferometer und KBr-Strahlenteiler (Spektralbereich $7500\text{--}370\text{ cm}^{-1}$) verwendet. Bei der MIR-Quelle (mittleres Infrarot, MIR) handelt es sich um einen Globar (Siliziumcarbid-Stift). Zur Detektion standen zwei verschiedene Detektoren zur Auswahl:

- pyroelektrischer DLaTGS-Detektor (engl.: *deuterated L-alanine doped triglycene sulphate, DLaTGS*); Spektralbereich: $12000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$; Raumtemperaturdetektor; Empfindlichkeit $D^* > 5 \times 10^8\text{ cm Hz}^{1/2}\text{ W}^{-1}$;
- Flüssigstickstoff-gekühlter MCT-Detektor (engl.: *Mercury, Cadmium, Telluride, MCT*; Quantendetektor aus Hg-Cd-Te-Legierung); schmalbandig mit BaF_2 -Fenster (Spektralbereich: $12000\text{--}850\text{ cm}^{-1}$); Empfindlichkeit $D^* > 4 \times 10^{10}\text{ cm Hz}^{1/2}\text{ W}^{-1}$;

Da die optischen Elemente des Spektrometers durch Luftfeuchtigkeit angegriffen werden, wurde es permanent mit trockener Druckluft gespült.

Zur Messung von Gasphasen-FTIR-Spektroskopie wurde in das Vertex 70 die Gaszelle LFT 205-20 (LFT Series Intermediate Path Gas Cell; Weglänge $0,5\text{ m}$; Zellvolumen 25 ml) von Axiom Analytical Incorporated eingebaut, die während der Messung auf 125°C geheizt wurde, um Kondensation von beispielsweise Wasser oder Ethanol zu vermeiden. Dazu wurde der DLaTGS-Detektor verwendet. Zur Bestimmung der Gaskonzentrationen bei den *in situ* IR-Messungen wurden Kalibrierungen mit bekannten Gaskonzentrationen durchgeführt. Die Spezifikationen der verwendeten Kalibriergase sind in Kap. 3.5 aufgelistet.

Für die Aufnahme von DRIFTS-Spektren (engl.: *diffuse reflectance infra-red Fourier transform spectroscopy, DRIFTS*) wurde ein Praying Mantis Einsatz (DRP-XXX) von Harrick Scientific Products benutzt, der die diffuse Rückstreuung der jeweiligen Pulverprobe einfängt. Zur *in situ* Messung der Oberflächenreaktion zwischen der Pulverprobe und der Gasphase konnte eine Hochtemperatur-Reaktionskammer (engl.: *High Temperature Reaction Chamber*; HVC-DRP-4) in den Praying Mantis Einsatz eingebaut werden, welche sowohl über Gasanschlüsse als auch über eine Beheizung des Probenbehälters (Temperaturregler ATC-024-2; $\text{RT-}910^\circ\text{C}$) und Wasserkühlung der Reaktionskammer (Umlaufkühler BLK300) verfügt. Außerdem wurde der MCT-Detektor eingesetzt.

Die Messung erfolgte mit dem Programm OPUS 7.0. Die Gasmessungen wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Messzeit von 600 Scans ($\sim 505\text{ s}$) gemessen, wobei als Referenz jeweils das Trägergas verwendet wurde. Für die Auswertung wurde mit Origin 8.0 gearbeitet. Zur Bestimmung der Konzentrationen der Gasprodukte wurden repräsentative Banden des Gases ausgewählt, eine lineare Basislinienkorrektur

durchgeführt, und die Intensität einer charakteristischen Wellenzahl (siehe Tab. 6-2) bestimmt, um diese mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes in Konzentrationen umzurechnen [Hes12]. Aufgrund der Überschneidung der Banden der verschiedenen Gase wurde vor der Konzentrationsbestimmung der Ethanol-Beitrag abgezogen. Zwar beträgt der Konzentrationsfehler der Kalibrierung weniger als 1 ppm, dennoch ist der Gesamtfehler der Gaskonzentrationen wesentlich größer, da vor der Auswertung ein Ethanol-Differenzspektrum gebildet werden musste, und die Konzentrationen der gasförmigen Reaktionsprodukte im Bereich der Detektionsgrenze des Spektrometers lagen. Außerdem können Spuren von Luft in der Gaszelle oder dem Spektrometer eine weitere Fehlerquelle für das Wasser- und Kohlenstoffdioxid-IR-Signal darstellen. Daher wird der Mindestfehler für das Ethanol, den Kohlenmonoxid, das Acetaldehyd und das Ethen auf ~5 ppm geschätzt. Im Fall von Kohlendioxid bzw. Wasser wird ein Mindestfehler von ~10 ppm bzw. ~1% angenommen.

Als weiterführende Literatur zur FTIR-Spektroskopie kann [Hes12] verwendet werden.

3.13 Massenspektrometrie

Zur Analyse der Gasphasenzusammensetzung wurde neben der Gasphasen-FTIR-Spektroskopie auch die Massenspektrometrie (MS) eingesetzt. Dazu wurde das Quadrupol-Massenspektrometer QMS 200 von Pfeiffer Vacuum verwendet. Über eine auf 137°C geheizte Polymer-verstärkte Glaskapillare (1200 mm Länge; 0,2 mm Innendurchmesser; 10^{-1} bis 10^{-2} mbar) von SGE Analytical Science wurde das Analysegas zum Massenspektrometer angesaugt. Das überschüssige Restgas konnte in eine Abgasleitung entweichen. Zur Regulierung der Gasmenge in der Messkammer diente das Gasdosierventil UDV 040 von Pfeiffer Vacuum, das eine genaue Druckeinstellung ermöglicht. Die MS-Messungen wurden mit einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt. Die nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis in einem Stabsystem getrennten Ionen konnten mit einem Faraday-Kollektor (Faraday-Cup) und einem SEM-Detektor (1200 V; engl.: *secondary electron multiplier*, SEM) nachgewiesen werden (Verstärkung $I(\text{SEM})/I(\text{Faraday}) = 4400$). Als Messprogramm stand Quadstar 32-bit 7.02 zur Verfügung, wobei der Ionenstrom gegen die Zyklenzahl bzw. Zeit gemessen wurde. Die Auswertung wurde mit Origin 8.0 durchgeführt. Da der gemessene Ionenstrom vom eingestellten Druck in der Messkammer abhängt, wurden die Messdaten zum Vergleich auf das Trägergas normiert.

Die Theorie zur Massenspektrometrie kann in [Hes12] nachgelesen werden.

4 Charakterisierung des Sensormaterials

Zur Untersuchung des Sensormechanismus von halbleitenden Metalloxidgassensoren wurden *operando* Messungen durchgeführt. Dafür diente Indiumoxid als Sensormaterial. Das In_2O_3 wurde nach der in Kap. 3.1 beschriebenen Synthese hergestellt. Dabei wurde Indiumnitrat erst unter basischen Bedingungen als weißes $\text{In}(\text{OH})_3$ ausgefällt und anschließend durch Kalzinierung zu gelbem Indiumoxid umgesetzt. Gemäß der Literatur [Yan10] erfolgt der Übergang zum Indiumoxid bei der Kalzinierung des Indiumhydroxids ab 219°C . Bei der $\text{In}(\text{OH})_3$ -Synthese kann als Nebenprodukt $\text{InO}(\text{OH})$ entstehen, welches sich aber bereits bei 197°C zu In_2O_3 zersetzt. Um die geeignetste Probe für die *operando* Experimente zu finden, wurde das Indiumhydroxid bei unterschiedlichen Temperaturen (300°C , 500°C , 800°C) kalziniert. Dabei wurde die mittlere Kristallgröße, spezifische Oberfläche und Reinheit der Proben für die Auswahl zu den *operando* Experimenten in Betracht gezogen. Aufgrund der Ergebnisse der Proben-Charakterisierungen mittels N_2 -Physisorption, XRD, XPS und Raman-Spektroskopie wurde das bei 800°C kalzinierte In_2O_3 für die *operando* Messungen ausgewählt.

4.1 Oberfläche und Kristallgröße

Durch die Messung von N_2 -Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden die spezifischen BET-Oberflächen und die Porengrößenverteilungen der hergestellten In_2O_3 -Pulverproben bestimmt (Abb. 4-1). In Tab. 4-1 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst. Die Reproduzierbarkeit der Synthese wurde durch die BET-Messung anhand der bei 800°C kalzinierten Probe überprüft, wobei die Abweichung der BET-Oberfläche bei $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ lag. Der Grad der Abnahme der BET-Oberfläche mit zunehmender Kalzinierungstemperatur ist vergleichbar mit der Literatur [Wai09]. Die Porengrößen wachsen mit steigender Kalzinierungstemperatur, wobei alle drei Proben Mesoporen (Porendurchmesser: 2 nm bis 50 nm) aufweisen. Allerdings nimmt das Gesamtporenvolumen der Proben dabei ab. Die Porengrößenverteilung ist bei der bei 500°C kalzinierten Probe am schmalsten bzw. homogensten. Aufgrund der Mesoporen entspricht die Isotherme der bei 300°C kalzinierten Probe dem Typ IV mit einer Hysterese des Typs H1. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur geht die Isotherme in Typ V über [Sin85].

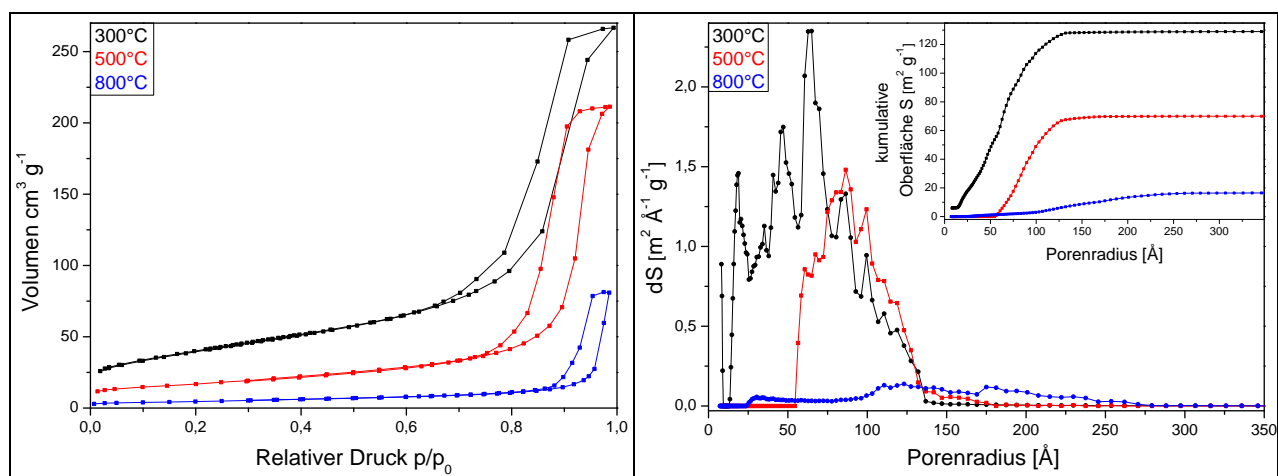


Abbildung 4-1: N_2 -Isothermen und Porengrößenverteilungen (DFT-Methode) der In_2O_3 -Proben in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.

Wie in Kap. 2.3.1.2 erwähnt, sind für die Gassensorikexperimente eine große aktive Oberfläche und Mesoporen von Vorteil. Für die Erfassung der Adsorbate mittels der Raman-Spektroskopie wäre ebenfalls eine

große Oberfläche wünschenswert, um eine höhere Adsorbatkonzentration und damit ein intensiveres Raman-Signal zu erhalten. Hinsichtlich des Raman-Signals der In_2O_3 -Phononenbanden wäre allerdings eine geringe Porosität besser, da ein zunehmendes Porenvolumen mit einer Abnahme der In_2O_3 -Konzentration vergleichbar ist. Für die Analyse der Gasprodukte der Sensorreaktion ist es zweckmäßig eine möglichst hohe Umsetzungsrate zu haben, was bei einer großen aktiven Oberfläche der Fall wäre.

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Charakterisierung der In_2O_3 -Proben durch N_2 -Physisorption und XRD.

Temperatur der Kalzinierung [°C]	BET-Oberfläche [m^2/g]	Mittlerer Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm^3/g]	Mittlere Kristallgröße [nm]
300	139	7	0,40	9
500	59	9	0,32	15
800	15	18	0,12	34

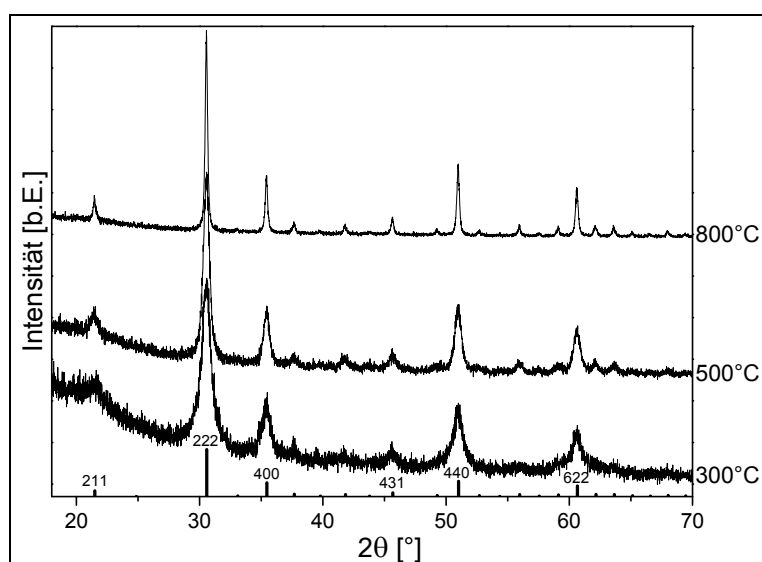


Abbildung 4-2: XRD-Messdaten der In_2O_3 -Proben in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur (Strichcode: In_2O_3 -Referenz [Nad98]; Zahlen: Kennzeichnung der intensivsten Reflexe mit Millerschen Indizes zur Bezeichnung der Kristallflächen [Car10]).

Über XRD-Messungen wurde die mittlere Kristallgröße (analog zu Kap. 3.6) bestimmt. Die Diffraktogramme sind in Abb. 4-2 gezeigt, und die berechneten mittleren Kristallgrößen sind in Tab. 4-1 angegeben. Alle hergestellten In_2O_3 -Proben weisen die stabile kubische Bixbyit-Modifikation mit kubisch-raumzentriertem Kristallsystem auf. Aufgrund des Sinterns steigt die mittlere Kristallgröße mit zunehmender Kalzinierungstemperatur. Hinsichtlich den *in situ* Raman-Messungen ist eine hohe Signalintensität wünschenswert, welche mit zunehmender Kristallgröße gegeben ist [Pag07, Bou01]. Im Gegensatz dazu sind für die Gassensorik sehr kleine Kristalle (< 15 nm) vorteilhaft (siehe Kap. 2.3.1.2).

4.2 Chemische Zusammensetzung

Zur Überprüfung der hergestellten Indiumoxide auf Verunreinigungen bzw. vollständige Umsetzung wurden die Proben und das Edukt Indiumnitrat ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) bzw. Zwischenprodukt Indiumhydroxid ($\text{In}(\text{OH})_3$) mit Raman-Spektroskopie vermessen (Abb. 4-3). Die Raman-Signale des Indiumnitrats stimmen mit den in

der Literatur beschriebenen Banden überein (Nitratbanden (NO_3^-): 711, 756, 1036, 1050, 1296, 1480, 1615 cm^{-1} ; Wasserbanden: 1647, 3436 cm^{-1} [Rud04]). Auch das Zwischenprodukt Indiumhydroxid weist die in der Literatur genannten Raman-Banden auf (nicht zugeordnet: 142, 660, 670 cm^{-1} ; $\delta(\text{O-In-O})$: 186, 208, 227 cm^{-1} ; $\nu_s(\text{In-O})$: 309 cm^{-1} ; $\nu_{as}(\text{In-O})$: 356, 391 cm^{-1} ; $\delta(\text{In-OH})$: 1044, 1072, 1137, 1155 cm^{-1} ; $\nu(\text{OH})$: 2844, 3079, 3240 cm^{-1} [Yan10]). Da beim $\text{In}(\text{OH})_3$ keine Nitratbanden sichtbar sind, wird davon ausgegangen, dass die hergestellten Indiumoxide nitratfrei sind. Außerdem wurden auch keine Banden bei 1333 cm^{-1} und 1569 cm^{-1} beobachtet, die in der Literatur dem Nebenprodukt $\text{InO}(\text{OH})$ zugeschrieben wurden [Yan10].

Für Bixbyit- In_2O_3 sagt die Gruppentheorie die folgende irreduzible Darstellung für die optischen Schwingungsmoden des Zentrums der Brillouin-Zone²² ($\vec{k} = 0$) vorher: $\Gamma = 4A_g + 4E_g + 14T_g + 5A_u + 5E_u + 16T_u$, wobei A_g , E_g und T_g Raman-aktive Moden, A_u und E_u inaktive Moden und T_u IR-aktive Moden repräsentieren [Whi72]. Im Raman-Spektrum des In_2O_3 wurden in der Literatur von den 22 möglichen Raman-aktiven Moden Phononenbanden bei 112 (translatorische Gitterschwingung der In^{3+} -Ionen), 132 (In-O-Schwingung der InO_6 -Oktaeder), 307 ($\delta(\text{InO}_6)$; E_g), 366 ($\nu(\text{In-O-In})$; E_g), 497 ($\nu(\text{InO}_6)$; A_g) und 630 cm^{-1} ($\nu(\text{InO}_6)$; E_g) beobachtet [Wan08, Elo12, Du09, Yin09, Bas05]. Des Weiteren wurden bei In_2O_3 -Nanodrähten schwache Banden bei 238 cm^{-1} (T_g oder E_g) und 517 cm^{-1} (T_g) identifiziert [Wan05, Kim11a, Ber10]. Zusätzliche Banden im höheren Wellenzahlbereich (3643, 3659 cm^{-1}) wurden zwei verbrückenden Hydroxylspezies (Typ II; siehe Abb. 6-9) auf der Oberfläche zugeordnet, und eine schwache Bande bei 3727 cm^{-1} wurde einer terminalen Hydroxylspezies (Typ I; siehe Abb. 6-9) am In^{3+} -Kation zugeschrieben [Kha04]. Rhomboedrisches In_2O_3 weist eine sehr intensive Raman-Bande bei 164 cm^{-1} und weitere Banden bei 180, 220, 272, 387, 504, 593, 644 cm^{-1} auf [Wan08]. Über Raman-Banden von anionischen Sauerstoffspezies wie Superoxid (O_2^- ; gewöhnlich zwischen 1015 und 1180 cm^{-1} [Lon97]), atomarem Sauerstoff (O^\cdot , O^{2-}) oder Peroxid (O_2^{2-} ; gewöhnlich zwischen 640 und 970 cm^{-1} [Lon97]) auf der Oberfläche wurde im Fall des In_2O_3 nicht berichtet. Die Wellenzahl von molekularem physisorbierten Sauerstoff (O_2) beträgt 1556 cm^{-1} [Lon97].

Alle Raman-Spektren der hergestellten Indiumoxide (Abb. 4-3) enthalten In_2O_3 -Banden, die die kubische Bixbyit-Modifikation bestätigen, die auch im XRD gefunden wurde. Da bei 164 cm^{-1} keine Bande erkennbar ist, werden rhomboedrische Anteile ausgeschlossen. Die bei 300°C kalzinierte Probe zeigt noch $\text{In}(\text{OH})_3$ -Banden bei 309, 1048, 1123 und 3078 cm^{-1} . Hingegen ist bei der 500°C behandelten Probe nur noch eine kleine $\text{In}(\text{OH})_3$ -Bande bei 1070 cm^{-1} zu erkennen. Außerdem zeigt sie Hydroxylbanden bei 3643 und 3696 cm^{-1} . Im Fall der 800°C kalzinierten Probe wird von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen. Der Ursprung des breiten Untergrunds zwischen 860 und 1300 cm^{-1} ist unbekannt und von der Laserwellenlänge abhängig (vgl. Abb. 5-4). Das gleiche trifft auf die schwachen Banden bei 1180 und 1250 cm^{-1} zu. Die schwachen Banden bei 157, 173, 213, 391, 466 und 590 cm^{-1} werden weiteren In_2O_3 -Phononenbanden zugeschrieben, weil Indiumhydroxidanteile aufgrund der fehlenden OH-Streckschwingungen im höheren Wellenzahlbereich ausgeschlossen werden. Oberflächenmoden werden ebenfalls nicht in Betracht gezogen, da die schwachen Banden beim 800°C kalzinierten In_2O_3 im Vergleich zu den anderen beiden Proben intensiv sind, wohingegen die BET-Oberfläche bei dieser Probe gering ist. Aufgrund des Kristallwachstums steigt die Intensität der In_2O_3 -Phononenbanden mit der Kalzinierungstemperatur und die Halbwertsbreiten sinken

²² Im Festkörper stellen die Brillouin-Zonen symmetrische Polyeder im reziproken Gitter dar. Die erste Brillouin-Zone entspricht der Wigner-Seitz-Zelle des Translationsgitters, die das Volumen beschreibt, das ausgehend von einem Atom durch die Halbierung der Verbindungsstrecken zu den Nachbaratomen mit Normalebenen konstruiert wird. Im Fall der inelastischen Streuung von sichtbarem Licht werden nur Phononen aus dem Zentrum der ersten Brillouin-Zone angeregt [Dem05].

[Pag07, Bou01]. Im Vergleich zu den Literaturspektren [Wan08] ist die Intensität der Bande bei 112 und 133 cm^{-1} wegen des Notch-Filters des Spektrometers abgeschwächt.

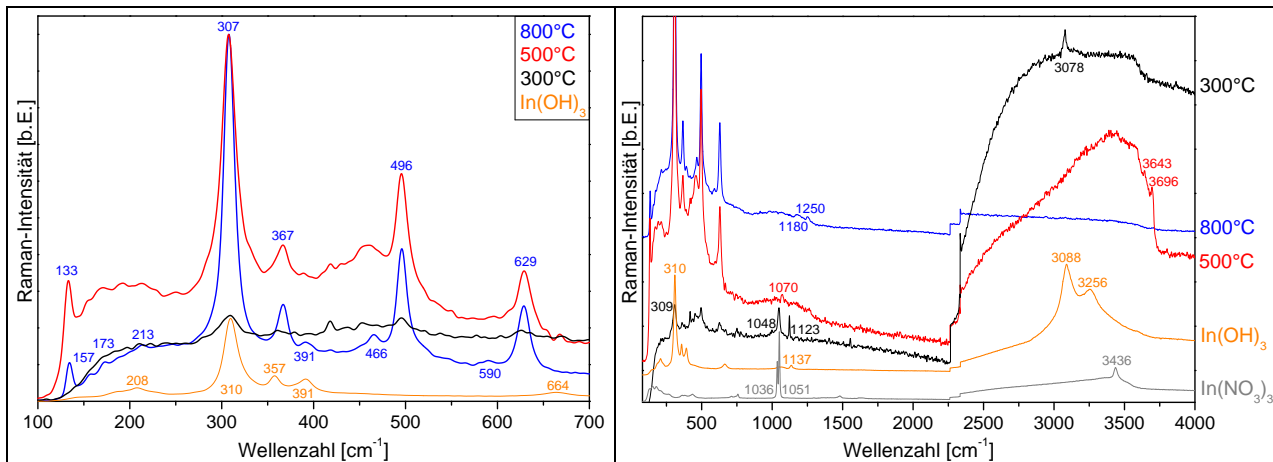


Abbildung 4-3: Raman-Spektren der hergestellten Indiumoxide im Vergleich zum Ausgangsstoff $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ und der Zwischenstufe $\text{In}(\text{OH})_3$ ($\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Messzeiten: $\text{In}(\text{NO}_3)_3$: 1x100 s, $\text{In}(\text{OH})_3$: 1x100 s, 300°C: 1x600 s, 500°C: 1x300 s, 800°C: 1x200 s).

Tabelle 4-2: Charakteristische Wellenzahlen der Raman-Banden der hergestellten In_2O_3 -Proben.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung	Zuordnung [Yin09, Elo12]
133	(In-O)	InO_6 -Oktaeder
307	$\delta(\text{InO}_6)$	InO_6 -Oktaeder
367	$\nu(\text{In-O-In})$	In-O-In Streckschwingung
496	$\nu(\text{InO}_6)$	InO_6 -Oktaeder
629	$\nu(\text{InO}_6)$	InO_6 -Oktaeder

Bezüglich den *operando* Raman-Messungen sind hohe Signalintensitäten wie bei der 800°C kalzinierten Probe vorteilhaft, da dadurch die Messzeit herabgesetzt werden kann. Des Weiteren sollten im mittleren und hohen Wellenzahlbereich keine oder nur wenige Banden vorhanden sein, da in diesen Bereichen während der Gassensorreaktion mögliche Adsorbatspezies auftreten, die nicht durch bereits vorhandene Banden überlagert werden sollten, d.h. die In_2O_3 -Oberfläche sollte vor der Sensorreaktion nicht verunreinigt sein.

Zur Charakterisierung der In_2O_3 -Oberfläche wurde Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an den Proben durchgeführt. Die gemessenen Bindungsspektren sind in Abb. 4-4 gezeigt. Verglichen mit der Literatur stimmen die Positionen der Signale gut mit $\text{In}(\text{OH})_3$ (In $3d_{5/2}$ 445,0 eV; O 1s 531,8 eV [Mou92]) und In_2O_3 (In $3d_{3/2}$ 452,0 eV; In $3d_{5/2}$ 444,0 eV; O 1s 529,8 eV [Bis06, Mou92]) überein. Die In 3d-Signale verschieben sich mit steigender Kalzinierungstemperatur zu kleineren Bindungsenergien, wobei die Peaks der bei 300°C kalzinierten Probe noch nahe bei denen der Referenz $\text{In}(\text{OH})_3$ (In $3d_{3/2}$ 452,3 eV; In $3d_{5/2}$ 444,9 eV) liegen. Neben dem ubiquitären Kohlenstoffsignal bei 285 eV zeigen die C 1s-Bindungsspektren der Proben einen Carbonat-Anteil von < 3% bei 289 eV [Mou92]. Da in den Raman-Spektren keine Carbonat-Banden sichtbar waren, ist dieser nur oberflächlich. Verglichen mit der $\text{In}(\text{OH})_3$ -Referenz zeigen die O 1s-Bindungsspektren der In_2O_3 -Proben einen abnehmenden $\text{In}(\text{OH})_3$ -Anteil bei 531,5 eV mit steigender Kalzinierungstemperatur. In der Literatur [Bis06, Gol05] werden dem O 1s-Bindungsspektrum von In_2O_3 drei verschiedene Anteile zugeordnet (siehe Abb. 4-4): Der größte Anteil (O 1s 529,7 eV) stammt vom Gittersauerstoff und der geringste Anteil (O 1s 532,5 eV) wird chemisorbiertem Sauerstoff oder freien Hydroxylgrup-

pen zugeschrieben. Abgesehen vom $\text{In}(\text{OH})_3$ -Anteil deutet das O 1s-Signal bei 531,4 eV auf Sauerstoff in einer stabilen amorphen Phase oder in einer Sauerstoffmangel-Region hin.

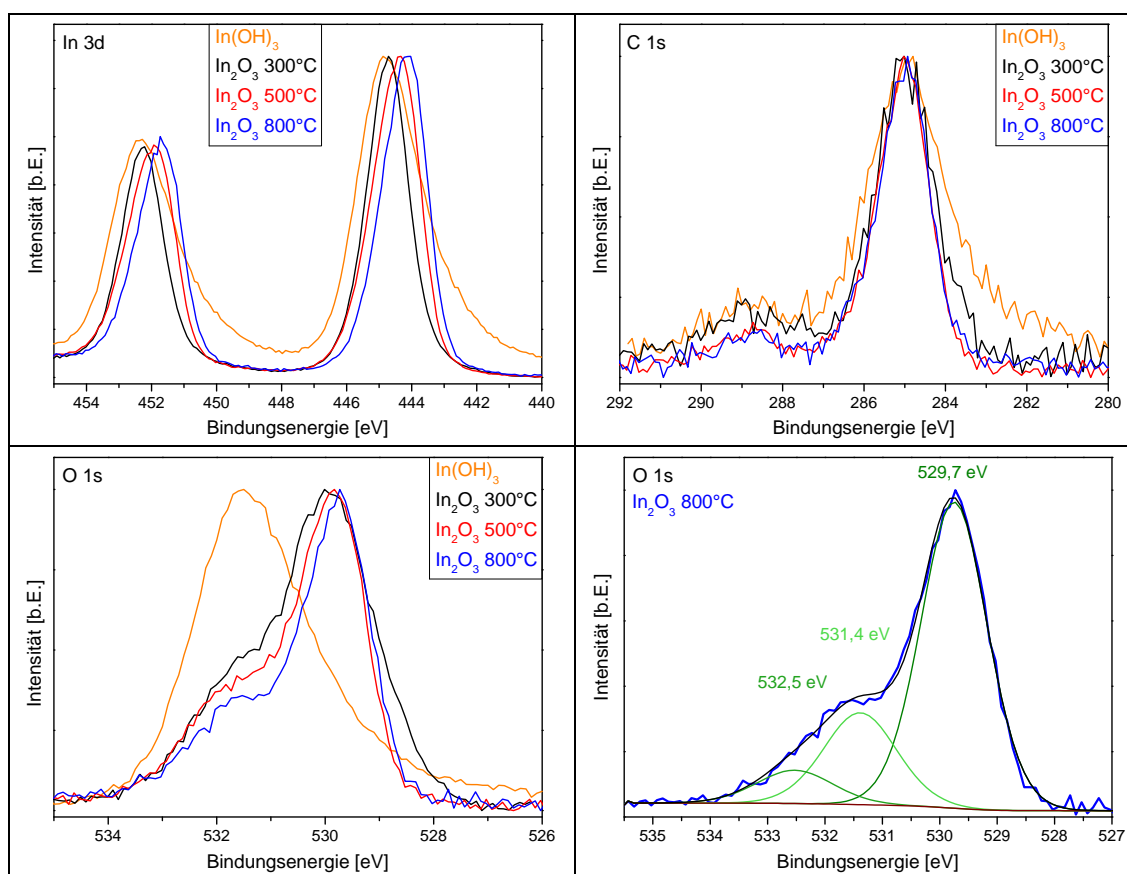


Abbildung 4-4: XPS-Bindungsspektren der In_2O_3 -Proben mit Referenz $\text{In}(\text{OH})_3$ (Al K_{α} ; SSX 100ESCA).

In Tab. 4-3 sind die ESCA-Elementkonzentrationen zusammengefasst. Die $\text{In}(\text{OH})_3$ -Probe zeigt noch einen geringen Stickstoffanteil bei 398,8 eV (vermutlich vom Ammoniak), welcher bei den kalzinierten Proben nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Der Ursprung des Chlorids bei 199 eV [Mou92] ist unbekannt. Da im Edukt $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ kein Chlor gefunden wurde, kommt nur der Ammoniak oder das deionisierte Wasser als Chlorid-Quelle in Frage. Das Sauerstoff zu Indium-Verhältnis von 1,3 weist auf einen leichten Sauerstoffmangel an der In_2O_3 -Oberfläche hin (vgl. Kap. 2.5.1.3). Die bei 300°C kalzinierte Probe besitzt ein höheres O:In-Verhältnis, da sie noch $\text{In}(\text{OH})_3$ -Anteile enthält.

Tabelle 4-3: ESCA-Elementkonzentrationen der hergestellten In_2O_3 -Proben.

Probe	C [at%]	O [at%]	In [at%]	N [at%]	Cl [at%]	O:In
$\text{In}(\text{OH})_3$	16,2	56,9	26,0	0,39	0,49	2,2
In_2O_3 300°C	13,8	49,4	36,2	-	0,63	1,4
In_2O_3 500°C	24,3	42,5	32,8	-	0,51	1,3
In_2O_3 800°C	27,1	41,6	31,3	-	-	1,3

4.3 Optische Bandlücke

Zur Untersuchung der optischen Bandlücke wurde in Reflexionsanordnung ein UV/Vis-Spektrum der bei 800°C kalzinierten In_2O_3 -Probe aufgenommen (Abb. 4-5). Die Lichtabsorption beginnt unterhalb von 560

nm (2,2 eV). Ab 450 nm (2,8 eV) steigt die Absorption drastisch an bis hin zum starken Absorptionsbereich unterhalb von 310 nm (4,0 eV). Gemäß der Literatur [Nov08] erfolgen bei ~ 4 eV die direkten erlaubten Übergänge, die zu der starken Absorption führen. Bei ~ 2 eV und $\sim 3,3$ eV finden Übergänge vom Valenzband zu den zwei niedrigsten Minima des Leitungsbands statt. Die optische Bandlücke konnte (wie in Kap. 3.10 beschrieben) aus dem Maximum der ersten Ableitung der Absorbanz A nach der Photonenenergie $h\nu$ oder aus der Reflexion mit Hilfe der Kubelka-Munk-Theorie bestimmt werden, wobei letztere Methode als genauer angesehen wird [Mor07]. Für das In_2O_3 wurde aus der gemessenen Reflexion eine direkte optische Bandlücke von 3,5 eV (354 nm) ermittelt, was nahe am Literaturwert 3,55 eV (Bestimmung durch Auftragung des Absorptionskoeffizienten α gegen $h\nu$ [Kin09]) liegt. Abweichungen der optischen Bandlücke lassen sich (wie bereits in Kap. 2.5.1.5 erwähnt) auf Unterschiede in der Sauerstofffehlstellendichte, Stöchiometrie, Kristallinität [Guo11] oder auch auf unterschiedliche Auswertemethoden [Kin09] zurückführen. King *et al.* nennen neben der optischen Bandlücke von 3,55 eV für die fundamentale Bandlücke einen Wert von 2,93 eV, wobei der fundamentale Übergang formal verboten ist (vgl. Kap. 2.5.1.5). Er lässt sich allerdings bei der Bestimmung der optischen Bandlücke aus der Reflexion durch den Anfang des Kurvenanstiegs bei $\sim 2,9$ eV ermitteln [Kin09]. Gemäß Literatur [Fuc08] tritt bei hohen freien Ladungsträgerkonzentrationen eine schwache Absorption bei $\sim 2,5$ eV auf, die aus Übergängen zwischen Leitungsbandern (engl.: *interconduction band transitions*) resultiert. In Abb. 4-5 zeigt die erste Ableitung der Absorbanz beim Indiumoxid bei $\sim 2,5$ eV einen schwachen Übergang.

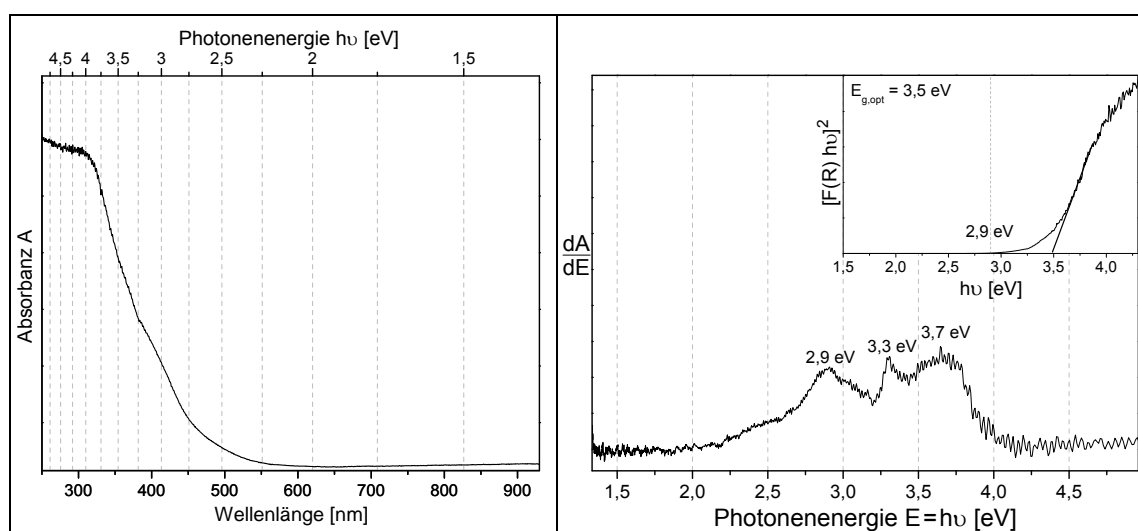


Abbildung 4-5: Links: UV/Vis-Spektrum der bei 800°C kalzinierten In_2O_3 -Probe. Rechts: Bestimmung der optischen Bandlücke aus den Maxima der ersten Ableitung der Absorbanz A nach der Photonenenergie (Daten wurden geglättet). Einfügung: Bestimmung der optischen Bandlücke aus der Reflexion mit Hilfe der Kubelka-Munk-Theorie (vgl. Kap. 3.10).

4.4 Zusammenfassung

Um ein geeignetes Sensormaterial für die *operando* Experimente zu finden, wurden verschiedene Indiumoxide hergestellt, wobei die Kalzinierungstemperatur bei der Herstellung (300°C, 500°C, 800°C) variiert wurde. Mit Hilfe von XRD, N_2 -Physisorption, XPS und Raman-Spektroskopie wurden die mittleren Kristallgrößen, spezifischen Oberflächen und Reinheiten der Proben bestimmt. Wie erwartet, nimmt die BET-Oberfläche mit steigender Kalzinierungstemperatur ab, während der mittlere Porenradius und die mittlere Kristallgröße zunehmen. Mit Ausnahme der bei 300°C kalzinierten In_2O_3 -Probe deuten die Raman- und XPS-

Spektren auf eine vollständige Umsetzung zum Indiumoxid hin. Mit steigender Kalzinierungstemperatur wird die Raman-Intensität der In_2O_3 -Phononenbanden aufgrund des Kristallwachstums größer.

Für die Sensorempfindlichkeit sind eine große aktive Oberfläche und kleine Kristallgrößen vorteilhaft. Da bei allen hergestellten In_2O_3 -Proben deutliche elektrische Widerstandsänderungen während den Gassensorikexperimenten auftraten, und die Höhe der Sensorempfindlichkeit für die Aufklärung des Sensormechanismus nicht als ausschlaggebend angesehen wird, wurden die elektrischen Eigenschaften der Proben für die Auswahl zu den *operando* Experimenten nicht in Betracht gezogen.

Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgt bei den *operando* Messungen mittels FTIR-Gasphasenspektroskopie. Zur Identifikation der Gasprodukte ist eine hohe Umsetzungsrate vorteilhaft, die durch eine große aktive Oberfläche begünstigt wird. Da die Gasprodukte zusätzlich durch Umsatzmessungen an Pulverproben in einem Rohrofenaufbau bestimmt wurden, wurde die FTIR-Gasphasenanalyse nicht bei der Entscheidung berücksichtigt, welche In_2O_3 -Probe für die *operando* Experimente verwendet werden sollte.

Bei den *operando* Experimenten wird die Reaktion zwischen Zielgas und Sensor mittels *in situ* Raman-Spektroskopie auf dem Sensorelement verfolgt, um sowohl die Änderungen der Oxidoberfläche als auch die des Oxidinneren zu erfassen. Dafür sind vor allem kurze Messzeiten und intensive Raman-Signale wünschenswert. Außerdem sollten keine störenden Banden von Verunreinigungen (wie bei der bei 300°C kalzinierten Probe) vorhanden sein. Die bei 800°C kalzinierte In_2O_3 -Probe weist die intensivsten Phononenbanden auf und zeigt keine Banden von Verunreinigungen. Bezüglich der Raman-Intensität der Adsorbate ist eine große aktive Oberfläche mit Mesoporen hilfreich, da dies zu einer höheren Adsorbatkonzentration führen kann. Beim Vergleich der *in situ* Raman-Messungen war das relative Adsorbatsignal der bei 500°C kalzinierten In_2O_3 -Probe nur ca. 1,5-mal so intensiv wie das des bei 800°C kalzinierten In_2O_3 . Außerdem wurden keine neuen Adsorbatbanden beobachtet. Trotz geringster Oberfläche wurde für die *in situ* Raman-Messungen die bei 800°C kalzinierte In_2O_3 -Probe ausgewählt, da sie die kürzesten Messzeiten erlaubte.

5 Einflüsse auf *operando* Messungen

Zur Einschätzung von Fehlerquellen bzw. Einflüssen des Messaufbaus auf die Messergebnisse wurde unter anderem die chemische Zusammensetzung des Messwandlers mittels Raman-Spektroskopie und XPS untersucht. Des Weiteren wurde der Einfluss des Beschichtungsverfahrens und des Gasflusses auf die Sensorik bestimmt. Auf den Fehler der Sensortemperatur durch die Laserleistung, Feuchtigkeit und den Gasfluss wurde bereits in Kap. 3.4.1.2 hingewiesen. Der Einfluss der Laserwellenlänge bzw. -leistung auf die Raman-Signale und die Auswirkung der Laserbestrahlung auf den elektrischen Sensorwiderstand wurde ebenfalls analysiert.

5.1 Messwandler und Gaszelle

Zur Differenzierung von Raman-Signalen des Sensormaterials und Signalen, die durch den Messaufbau bedingt sind, wurden Raman-Spektren vom Messwandler, der Teflonzelle und dessen Quarzfenster aufgenommen. In der Fokusposition des Gassensors (ca. 1 cm unterhalb des Quarzfensters) wurden keine Raman-Signale des Quarzfensters detektiert, aber dafür Signale der Teflonzelle und des Messwandlers. Die aufgenommenen Raman-Spektren des Messwandlers und der Teflonzelle sind in Abb. 5-1 gezeigt.

Die Teflonsignale stimmen mit den in der Literatur [Leg98] genannten Banden bei 291, 384 cm^{-1} (aufgespaltene E-Symmetrie-Moden), 560, 579, 597 cm^{-1} (aufgespaltene F_2 -Symmetrie-Moden), 732 (C-F-Streckschwingung (A_1)), 1218, 1299 und 1380 cm^{-1} (aufgespaltene F_2 -Symmetrie-Moden) überein. Bei den *operando* Messungen tritt die intensivste Teflon-Bande bei 733 cm^{-1} schwach in den Raman-Spektren des Gassensors auf, was wahrscheinlich aus Rückstreuereffekten der Teflonwand resultiert.

Im Fall des Messwandlers (Pt-beschichtetes Al_2O_3 -Substrat) unterscheidet sich das Raman-Spektrum mit der Laseranregungswellenlänge. Von der Platin-Beschichtung des Messwandlers konnten keine Signale detektiert werden. Für das Aluminiumoxidsubstrat werden laut Literatur [Wat81] Banden bei 379 (E_g), 417 (A_{1g}), 430 (E_g), 449 (E_g), 577 (E_g), 645 (A_{1g}) und 750 cm^{-1} (E_g) erwartet. Diese Banden werden bei Anregung mit 514,5 nm mit schwacher Intensität beobachtet. Allerdings sind sie in Abb. 5-1 nicht zu sehen, da die Banden bei 4270 und 4488 cm^{-1} wesentlich intensiver sind. Bei Anregung mit 632,8 nm werden zwei starke Banden bei 1370 und 1400 cm^{-1} detektiert, die in der Literatur [Kas13] der Fluoreszenz von Cr^{3+} -Verunreinigungen (bei 692,8 und 694,4 nm [Luo06]) zugeordnet werden. Für die Banden bei 4270 und 4488 cm^{-1} wurden in der Literatur keine Zuweisungen gefunden. Aufgrund ihrer hohen Intensität wird ihr Ursprung auch in der Fluoreszenz von Verunreinigungen (bei 659 und 669 nm) liegen. Dies wird durch die Messung mit der Laserwellenlänge 532,1 nm bestätigt, da die Banden bei 3631, 3856, 4361 und 4390 cm^{-1} den Fluoreszenzsignalen bei 659, 669, 693 und 694 nm entsprechen. Die bei Anregung mit 632,8 nm viel schwächeren Fluoreszenzbanden bei 659 nm und 669 nm sind im Raman-Spektrum bei 637 und 855 cm^{-1} zu sehen. Bei den *operando* Messungen sind die Fluoreszenzsignale des Al_2O_3 -Substrats in den Raman-Spektren deutlich erkennbar.

Zur Bestimmung von Verunreinigungen an der Oberfläche wurden die Elementkonzentrationen des Al_2O_3 -Substrats mit XPS gemessen (siehe Tab. 5-1). Neben ubiquitärem Kohlenstoff und dem erwarteten Sauerstoff bzw. Aluminium wurden auch noch Silizium, Indium und Zinn gefunden. Silizium ist eine bekannte Verunreinigung von Aluminiumoxid [Luo06]. Hingegen stammen das Indium und Zinn wahrscheinlich von Rückständen entfernter In_2O_3 und SnO_2 -Sensorschichten auf dem Substrat. Im Gegensatz zur Ra-

man-Spektroskopie wurde mit XPS kein Chrom nachgewiesen, was darauf hindeutet, dass sich die Chrom-Verunreinigung nur im Volumen befindet und nicht an der Oberfläche des Substrats.

Auf Beiträge des Pt-beschichteten Al_2O_3 -Messwandlers zur Sensorreaktion wird in Kap. 6 eingegangen.

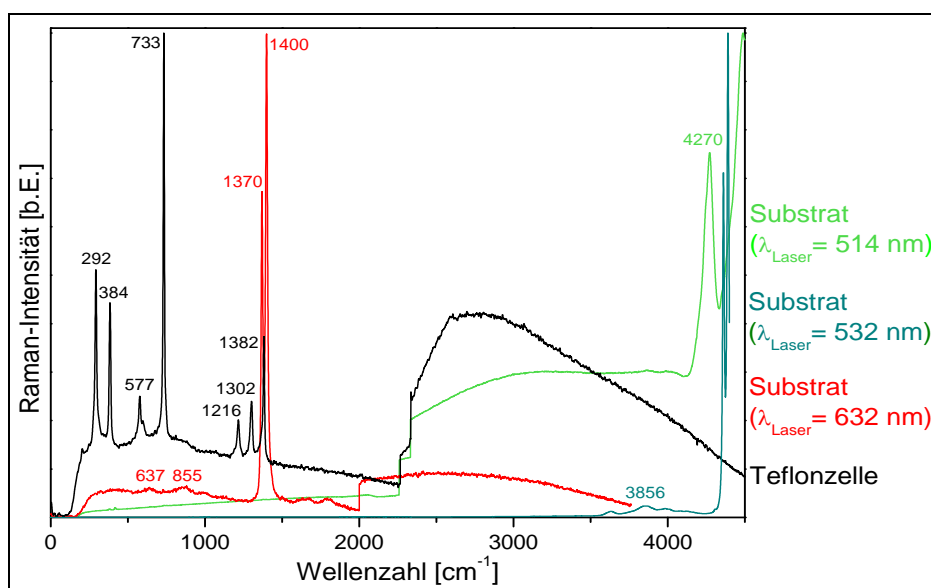


Abbildung 5-1: Raman-Spektren des Messwandlers (Al_2O_3 -Substrat) und der Teflonzelle ($\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 7 \text{ mW}$; Messzeiten: Substrat: $1 \times 35 \text{ s}$, Teflonzelle: $1 \times 600 \text{ s}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Messzeiten: Substrat: $10 \times 2 \text{ s}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 7 \text{ mW}$; Substrat: $1 \times 100 \text{ s}$).

Tabelle 5-1: ESCA-Elementkonzentrationen des Al_2O_3 -Substrats (Al K_{α} ; SSX 100ESCA).

Position	C [at%]	O [at%]	Al [at%]	Si [at%]	In [at%]	Sn [at%]
1	30,3	40,4	16,3	6,8	5,6	0,5
2	26,5	40,8	17,1	4,3	11,4	0

5.2 Gassensorik

Da zahlreiche Parameter das Gassensorikverhalten eines Metalloxidgassensors beeinflussen können (siehe Kap. 2.3), wurde in diesem Kapitel zur Fehlerabschätzung der Einfluss des Beschichtungsverfahrens und des Gasflusses auf das Gassensorikverhalten untersucht. Auch Verunreinigungen im Gasstrom wurden in Erwägung gezogen. Eine weitere Fehlerquelle der Gassensoreigenschaften ist die Sensortemperatur. In Kap. 3.4.1.2 wurde bereits auf den Einfluss der Laserleistung, der Feuchtigkeit und des Gasflusses auf die Sensortemperatur eingegangen. Weitere Fehlerquellen wie Vergiftung oder Alterung des In_2O_3 wurden nicht untersucht. Um eine geeignete Ethanol-Konzentration für die *operando* Experimente zu finden, die nicht im Sättigungsbereich der Empfindlichkeit liegt, wurde die Sensitivität konzentrationsabhängig bis 800 ppm Ethanol gemessen (siehe Anhang A.1 Abb. A-1), wobei noch kein Sättigungsbereich nachweisbar war. Demnach liegt die für die *operando* Messungen verwendete Ethanol-Konzentration von 250 ppm unterhalb des Sättigungsbereichs. Als Fehler für die Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeit wurden 7% angenommen, was durch wiederholte Zyklisierung von 250 ppm Ethanol in synthetischer Luft ($40 \text{ ml}_n/\text{min}$) bei 252°C (d.h. unter reversiblen Betriebsbedingungen) ermittelt wurde. Bei geringeren Temperaturen ist aufgrund der abnehmenden Reversibilität der Sensorreaktion von einem größeren Fehler auszugehen.

Wie in Kap. 2.3.1.3 beschrieben, hat die Dicke, Qualität und Porosität der Sensorschicht einen Einfluss auf die Sensorempfindlichkeit. Da die Präparation der Sensorschicht durch Auftropfen des in Wasser suspendierten Indiumoxids und anschließendem Eintrocknen erfolgte, war sie nicht reproduzierbar. Außerdem war die Schicht anfällig für Risse oder Lücken und hatte eine inhomogene Schichtdicke. Darüber hinaus variierte die Partikelgröße und Interkonnektivität (siehe Abb. 5-2). Deshalb wurde der Einfluss der Schichtqualität auf das Sensorverhalten empirisch untersucht, um den Fehler des Beschichtungsverfahrens auf die Sensorempfindlichkeit einschätzen zu können. Dazu wurde die Ethanol-Empfindlichkeit $S = R_{N_2}/R_{EtOH}$ von fünf verschiedenen In_2O_3 -Schichten bei 270°C verglichen (siehe Tab. 5-2). Die Empfindlichkeit schwankte zwischen 61 und 221, was einer Mittelwertabweichung von 49% entspricht. Lückenhafte oder dickere Schichten zeigten erwartungsgemäß eine höhere Sensitivität (vgl. Kap. 2.3).

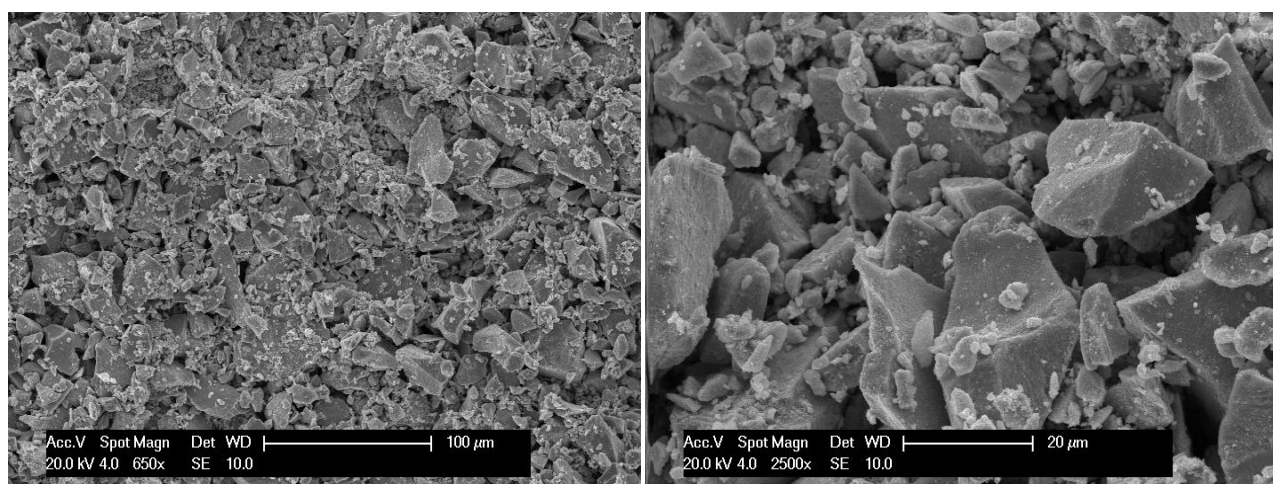


Abbildung 5-2: REM-Aufnahmen einer In_2O_3 -Sensorschicht.

Tabelle 5-2: Einfluss der Beschichtung auf die Ethanol-Empfindlichkeit S der In_2O_3 -Sensoren bei 270°C (Gasfluss: 20 ml_n/min ; Zyklus: N_2 , 250 ppm $EtOH/N_2$, N_2 ; Schichtdicke: abgeschätzt über Masse der In_2O_3 -Schicht, Dichte von In_2O_3 (7,18 g/cm^3 [Alf13]) und Fläche der Schicht).

Schicht	$S = R_{N_2}/R_{EtOH}$	Schichtdicke [μm]	$m(In_2O_3)$ [mg]	Schichtqualität
1	61	50-100	20,4	grobkörnig
2	83	< 30	7,0	homogen
3	129	50-100	15,1	grobkörnig
4	162	> 100	27,7	homogen
5	221	30-50	6,8	lückenhaft
Mittelwert	131 ± 64	-	$15,4 \pm 9,0$	-

Die Empfindlichkeit, Ansprech- und Erholungszeit der Ethanol-Gassensorik des In_2O_3 sind ebenfalls abhängig vom Gesamtgasfluss (siehe Abb. 5-3): Bei gleicher Ethanol-Konzentration nimmt mit steigendem Gasfluss die Empfindlichkeit tendenziell zu, während die Erholungszeit sinkt. Der Anstieg der Empfindlichkeit kann durch die Erhöhung der Ethanol-Menge pro Zeit erklärt werden, wohingegen die Abnahme der Erholungszeit auf das schnellere Sinken der Ethanol-Konzentration in der Leitung zurückgeführt werden kann. Konsequenterweise sollte die Ansprechzeit mit zunehmendem Gasfluss sinken. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen wird die Ansprechzeit als unabhängig vom Gasfluss angenommen. Gemäß der Literatur [Sin07] nimmt die Ansprech- und Erholungszeit mit steigender Temperatur ab, was tendenziell nur bei höheren Gasflüssen bestätigt werden konnte.

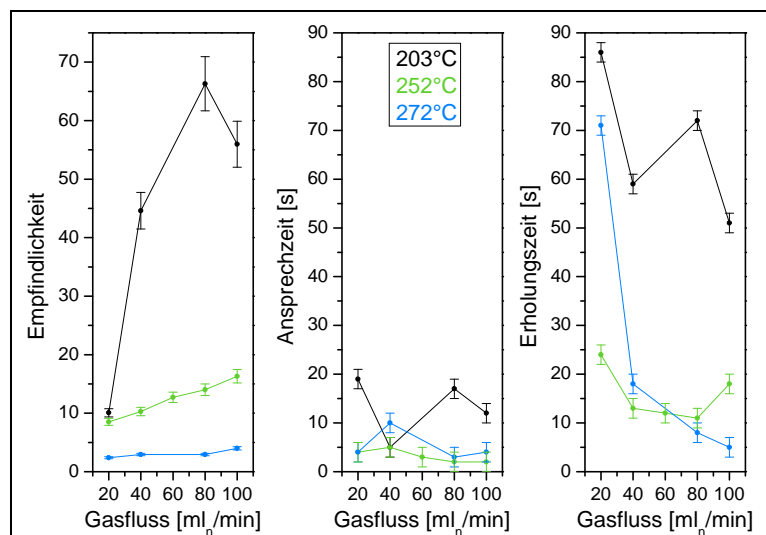


Abbildung 5-3: Einfluss des Gasflusses auf die Ethanol-Empfindlichkeit, Ansprech- und Erholungszeit des In_2O_3 -Gassensors bei 203°C, 252°C und 272°C (Zyklus: syn Luft, 250 ppm EtOH/syn Luft, syn Luft; (Originalmessdaten siehe Anhang A.1 Abb. A-2)).

Als Folge der Gasflussabhängigkeit der Empfindlichkeit oder auch Sensortemperatur wirken sich bei den *operando* Messungen eventuelle kurzzeitige Flussunterbrechungen beim Umschalten der Massenflussregler auch auf den Widerstand aus. In Kap. 6 wird dies bei den Zyklisierungsmessungen deutlich, da sie beim Wechsel der Gaszusammensetzung teilweise ein Ausschlagen des elektrischen Widerstands zeigen.

Des Weiteren kann bei den *operando* Messungen nicht von 100% Reinheit der Gaszusammensetzung ausgegangen werden, da die Gasflaschen Verunreinigungen im Detektionsbereich von Gassensoren (ppm-Bereich; siehe Kap. 3.5) enthielten. Hinzu kommt, dass die Gasleitungen nicht vor der Nutzung evakuiert wurden, sondern nur gespült wurden, so dass sich auch Spuren von Luft in den Leitungen aufhalten konnten. Beim Wechsel der Gaszusammensetzung kann außerdem nicht von einer abrupten kompletten Abnahme der vorherigen Gasanteile ausgegangen werden. Da die Gasrohrleitungen nach den Massenflussreglern zu einer Leitung zusammengeführt werden (vgl. Abb. 3-1), können Spuren der Gase in den Leitungsstücken vor der Verzweigung verbleiben. Die Auswirkungen der aufgeführten Quellen für Verunreinigungen im Gasstrom auf den Sensorwiderstand waren bei den *operando* Messungen in erster Linie bei Ethanol- und Sauerstoff-Verunreinigungen von Bedeutung.

5.3 Lasereinfluss

Der Einfluss der Laserbestrahlung des Sensormaterials auf dessen elektrischen Widerstand wurde bei einer Laserwellenlänge von 514,5 nm untersucht: Durch die Laserbestrahlung nimmt die elektrische Leitfähigkeit des Sensors minimal zu und kehrt bei Unterbrechung der Laserbestrahlung wieder auf den Ausgangszustand zurück. Die Sensorempfindlichkeit ($S = R_{\text{Laser aus}}/R_{\text{Laser an}}$) auf die Bestrahlung ist sehr gering und steigt mit der Laserleistung ($S < 1,5$ bei 7 mW). Mit zunehmender Temperatur wird der Effekt der Bestrahlung geringer, so dass er für die *operando* Experimente als vernachlässigbar angesehen wird. Erklären lässt sich die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Laserbestrahlung durch die Aufheizung der Probe und/oder durch schwache Photoleitung. Aufgrund seiner Bandlücke ist Indiumoxid für Photoleitfähigkeit unter UV-Bestrahlung bekannt [Dix09]. Licht mit der Wellenlänge 514,5 nm absorbiert das Indiumoxid nur sehr schwach (vgl. UV/Vis-Spektrum Abb. 4-5), so dass die Photoleitfähigkeit unwahrscheinlich ist. Wie in Kap.

3.4.1.2 erwähnt, ist die Aufheizung der gesamten Probe durch Laserbestrahlung an einem kleinen Messpunkt ($\varnothing \sim 30 \mu\text{m}$) gering ($< 1,5^\circ\text{C}$). Allerdings liegt die Aufheizung der Probe am Messpunkt eine Größenordnung höher ($\sim 50^\circ\text{C}$ (siehe unten)), so dass dies als Erklärung für die Leitfähigkeitsänderung des In_2O_3 -Sensors bei Laserbestrahlung angesehen wird.

Um die geeignetste Laserwellenlänge für die *in situ* Raman-Messungen zu finden und den Einfluss der Anregungswellenlänge zu studieren, wurde das Raman-Spektrum des In_2O_3 mit verschiedenen Anregungswellenlängen vermessen (Abb. 5-4). Wegen des wellenlängenabhängigen Notch-Filters des Spektrometers ist die Intensität der Bande bei 133 cm^{-1} unterschiedlich abgeschwächt. Ein direkter Vergleich der Raman-Intensität bezüglich der Messzeit ist nicht möglich, da sich die Quanteneffizienz des Detektors für die verschiedenen Anregungswellenlängen unterscheidet (vgl. Kap. 3.11). Außerdem steigt die Lichtabsorption von Indiumoxid unterhalb von 560 nm allmählich an, was zum Verlust an Streuintensität führt oder bei Anregung von elektronischen Übergängen Resonanzeffekte im Raman-Spektrum bewirken kann. Im Fall der blauen Laserwellenlänge ($488,0 \text{ nm}$) bedingt die Lichtabsorption des In_2O_3 eine Verschlechterung der Raman-Signalintensität. Mit steigender Anregungswellenlänge nimmt die Intensität der In-O-In-Streckschwingung bei 367 cm^{-1} im Vergleich zu den InO_6 -Oktaeder-Schwingungen ($307, 496, 629 \text{ cm}^{-1}$) leicht zu. Wie in Abb. 6-5 gezeigt wird, sinkt die Intensität der In-O-In-Streckschwingung relativ zu den InO_6 -Oktaeder-Schwingungen mit steigender Temperatur und verschwindet schließlich bei $\sim 300^\circ\text{C}$. Dies deutet darauf hin, dass die abnehmende Laserwellenlänge eine Temperaturerhöhung des In_2O_3 an der Messposition des Lasers bewirkt, so dass die Bande bei 367 cm^{-1} sinkt. Durch die Temperaturerhöhung müssten sich allerdings auch die Bandenpositionen der In_2O_3 -Phononenbanden aufgrund der anharmonischen Natur der Schwingungsmoden zu kleineren Wellenzahlen verschieben [Fer94, Mah08] (vgl. Abb. 3-5), was durch die Änderung der Anregungswellenlänge nicht nachweisbar war.

Im Gegensatz dazu konnte bei Raumtemperatur eine Verschiebung der Position der In_2O_3 -Phononenbande bei 307 cm^{-1} um $\sim 1,1 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden als die Laserleistung (mit der Laserwellenlänge $514,5 \text{ nm}$) von 1 mW auf 6 mW erhöht wurde, wobei über den Vergleich mit Abb. 3-5 eine Aufheizung von $\sim 50^\circ\text{C}$ an der Messposition ermittelt wurde. Bei höherer Temperatur sollte die Aufheizung der Probe an der Messposition aufgrund des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes²³ geringer sein. Im Fall der grünen Anregungswellenlängen ($514,5$ und $532,1 \text{ nm}$) ist ein breites Untergrundsignal im Bereich von 860 bis 1300 cm^{-1} und schwache Banden bei 1180 und 1250 cm^{-1} erkennbar, deren Ursprung unbekannt ist.

Zur Abschätzung des Lasereinflusses auf die Adsorbate, die während der Gassensorreaktion mit dem Ethanol auftreten können, wurden *in situ* Messungen des In_2O_3 -Gassensors in 250 ppm Ethanol in Stickstoff (EtOH/N_2) und 250 ppm Ethanol in synthetischer Luft ($\text{EtOH}/\text{syn Luft}$) bei 195°C mit verschiedenen Laserwellenlängen und Laserleistungen verglichen (siehe Abb. 5-5). Auf die Identifikation der Adsorbate wird in Kap. 6.1.2 näher eingegangen. Die Laserbestrahlung kann eine Temperaturerhöhung am Messpunkt bewirken bzw. die Reaktion der adsorbierenden Gasmoleküle durch Begünstigung eines chemischen Bindungsbruchs beeinflussen. In EtOH/N_2 hat die Laserwellenlänge keinen gravierenden Einfluss auf die In_2O_3 -Phononenbanden, aber das Adsorbatsignal bei 2937 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H})$) ist bei den grünen Laserwellenlängen ($514,5 \text{ nm}$ und $532,1 \text{ nm}$) intensiver, was durch das ν^4 -Gesetz²⁴ [Hol95] erklärt werden kann. Nach der Be-

²³ Das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz sagt aus, dass die thermisch emittierte Strahlungsleistung eines (schwarzen) Körpers mit der vierten Potenz der Temperatur ansteigt [Dem05].

²⁴ Bei der Raman-Spektroskopie nimmt die Intensität des Raman-Streulichts mit der 4. Potenz der Frequenz des Lasers zu (ν^4 -Gesetz) [Hol95], sofern die Absorptionsprozesse vernachlässigbar sind.

handlung des Messflecks mit einer höheren Laserleistung (20 mW) hat sich das Adsorbatsignal verändert (Banden bei 1385, 1577 cm^{-1}), was durch die Verbrennung der adsorbierten Spezies zu Kohlenstoff [Gra03] erklärt werden kann. Die gleichen Kohlenstoff-Adsorbatsignale wurden bei temperaturabhängigen Raman-Messungen ($\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$) in EtOH/ N_2 bei 300-400°C nachgewiesen (siehe Abb. 6-5). Mit abnehmender Laserwellenlänge wird die Bande bei 407 cm^{-1} (reduzierter In_2O_3 -Anteil [Bie10]) in EtOH/syn Luft intensiver. Außerdem konnten mit der roten Laserwellenlänge schwächere Adsorbatsignale beobachtet werden. Dies wird mit dem ν^4 -Gesetz [Hol95] erklärt. Die Laserleistung wirkt sich nur bei der Laserwellenlänge 532,1 nm auf das Adsorbatsignal aus, da die Bande bei 2870 cm^{-1} verglichen mit der Bande 2937 cm^{-1} bei 1 mW Laserleistung geringer ist als bei 6 mW. Bei Anregung mit 514,5 nm ist der Einfluss der Wellenlänge größer als der der Leistung, so dass das Adsorbatsignal bei allen Leistungen dem mit 532,1 nm und 6 mW angeregten Signal entspricht. Die Messdauer bzw. Zeit der Laserbestrahlung hatte keinen Einfluss auf die Raman-Signale.

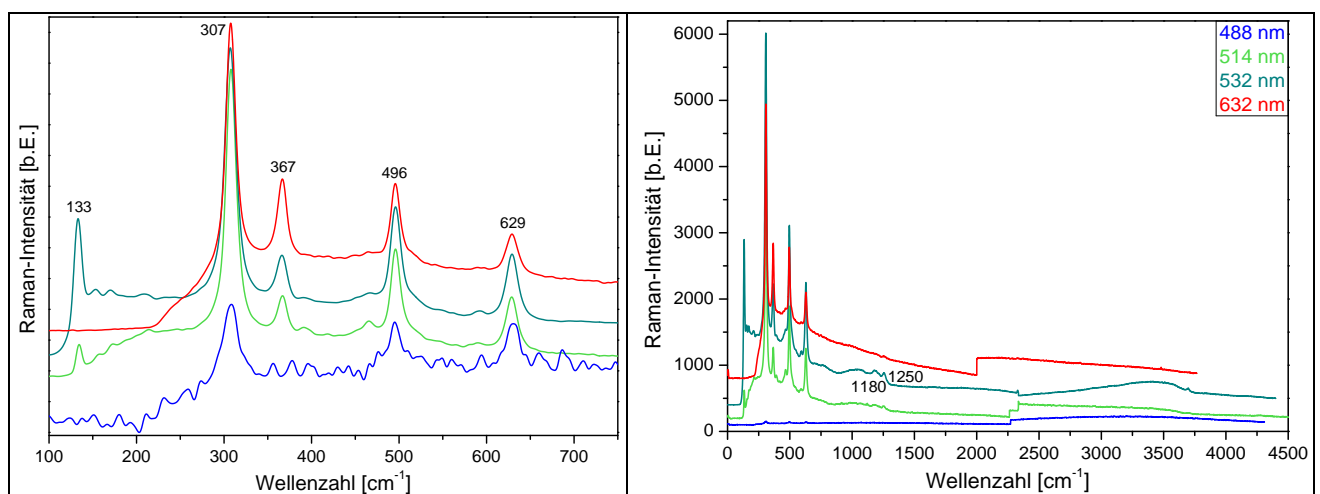


Abbildung 5-4: Raman-Spektrum des Indiumoxids bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Messzeiten: $\lambda_{\text{Laser}} = 488,0 \text{ nm}$: 1x100 s, $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$: 1x200 s, $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$: 1x10 s, $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8 \text{ nm}$: 1x200 s).

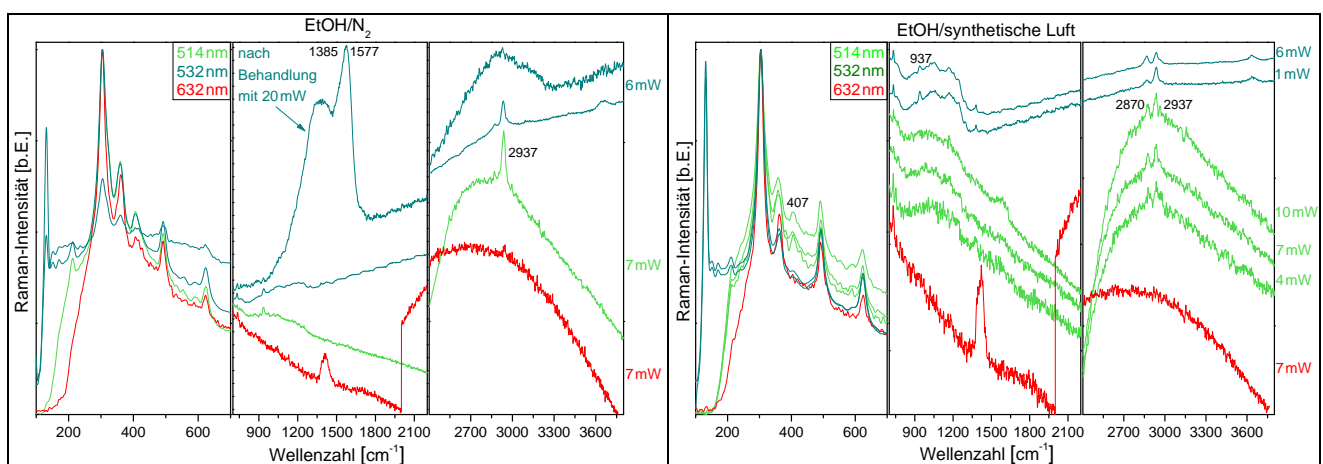


Abbildung 5-5: Raman-Spektrum des Indiumoxids bei verschiedenen Anregungswellenlängen in 250 ppm EtOH/ N_2 oder EtOH/syn Luft bei 195°C (Messzeiten in EtOH/ N_2 : $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$: 1x250 s, $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$: 1x150 s (6 mW), 10 s (nach 20 mW-Behandlung), $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8 \text{ nm}$: 1x500 s; Messzeiten in EtOH/syn Luft: $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$: 1x100 s (4 mW, 7 mW, 10 mW), $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$: 1x350 s (1 mW), 100 s (6 mW), $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8 \text{ nm}$: 1x250 s).

5.4 Zusammenfassung

Mögliche Fehlerquellen des *operando* Aufbaus wurden untersucht, um die Beeinflussung der Messergebnisse zu minimieren. Dazu wurde die chemische Zusammensetzung des Messwandlers mit Raman-Spektroskopie und XPS analysiert, um dessen Signalbeiträge von denen des Sensormaterials unterscheiden zu können. Außerdem wurden mögliche Ursachen untersucht, die das Gassensorverhalten verfälschen könnten. Die Wechselwirkung der Laserbestrahlung mit dem Sensormaterial während den Raman-Messungen wurde ebenfalls studiert.

In den *operando* Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors sind die intensivsten Banden des Al_2O_3 -Substrats (bei $4270, 4488 \text{ cm}^{-1}$) und der Teflon-Gaszelle (bei 733 cm^{-1}) zu sehen. Durch XPS wurde auf der Oberfläche des Aluminiumoxidsubstrats auch Silizium, Indium und Zinn gefunden. Die beiden letztgenannten sind wahrscheinlich Rückstände von entfernten In_2O_3 - und SnO_2 -Sensorschichten, wohingegen das Silizium als Verunreinigung im Aluminiumoxid angesehen wird.

Als Fehlerquellen für die Gassensorik wurden das Sensor-Beschichtungsverfahren, der Gasfluss, Verunreinigungen im Gasstrom, die Sensortemperatur und die Laserbestrahlung in Betracht gezogen. Die Beschichtung erfolgte durch Auftropfen und Eintrocknen einer In_2O_3 -Suspension, was zu einer inhomogenen und nicht reproduzierbaren Schicht führte. Als Abweichung der Empfindlichkeit durch das Beschichtungsverfahren wurden 49% bestimmt. Dazu kommt noch der allgemeine Fehler der Empfindlichkeit von 7%. Durch die Variation des Gasflusses konnte ebenfalls eine starke Beeinflussung der Sensitivität und der Ansprech- bzw. Erholungszeit des Sensors beobachtet werden.

Der Lasereinfluss auf die Gassensorik war vernachlässigbar. Allerdings wirkt sich die Laseranregungswellenlänge bzw. Laserleistung auf die Raman-Signale aus. Mit zunehmender Laserleistung findet eine Temperaturerhöhung am Messfleck statt, was sowohl zu Änderungen der In_2O_3 -Signale als auch der Adsorbatsignale führen kann. Im Fall der *in situ* Raman-Messungen wurde hauptsächlich mit dem Laser der Wellenlänge $514,5 \text{ nm}$ bei einer Leistung von 6 mW gearbeitet, wobei eine Probenaufheizung von weniger als 50°C am Messfleck angenommen wird. Basierend auf Abb. 5-5 werden unter diesen Messbedingungen die sich durch die Sensorreaktion ändernden Raman-Signale (besonders die Bande bei 2870 cm^{-1}) durch die Laserbestrahlung verstärkt. Es wird davon ausgegangen, dass der Lasereinfluss lediglich die Intensitäten unterschiedlich verstärkt, aber keine neuen Banden erzeugt, so dass der Lasereinfluss für die qualitative Aufklärung des Mechanismus keine Rolle spielen sollte.

6 Operando Studie der Ethanol-Gassensorik von In_2O_3

Das Ziel dieser Arbeit war es die Aufklärung des Gassensormechanismus von Indiumoxid mittels *operando* Spektroskopie zu demonstrieren. Dazu wurde Indiumoxid als Gassensormaterial und Ethanol als Zielgas eingesetzt. Die *operando* Experimente umfassten die simultane Messung der Gassensorik, der *in situ* Raman-Spektroskopie am In_2O_3 -Gassensor und Gasphasen-FTIR-Spektroskopie. Indem die Änderungen des Oxids, die Adsorbate und die Gasprodukte erfasst wurden, konnte der chemische Mechanismus der Ethanol-Reaktion mit dem Indiumoxid studiert werden. Durch den Vergleich der Gassensorik mit der chemischen Reaktion wurde der Gassensormechanismus analysiert. Um den Mechanismus unter Betriebsbedingungen (200-500°C in Luft) zu untersuchen, wurden definierte Bedingungen mit verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur-500°C) und Gaszusammensetzungen (Ethanol, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Feuchtigkeit, Luft) simuliert.

6.1 In_2O_3 -Gassensorreaktion mit EtOH, Stickstoff und Sauerstoff

6.1.1 Gassensorik

In diesem Kapitel soll ein Eindruck des In_2O_3 -Sensorverhaltens in Abhängigkeit der Gasatmosphäre (Ethanol, Stickstoff, Sauerstoff) und der Temperatur (Raumtemperatur-500°C) vermittelt werden. Neben dem Temperatureinfluss auf die Ethanol-Empfindlichkeit wird gezeigt, dass die Reaktion mit dem EtOH bei niedrigen Temperaturen irreversibel verläuft. In Abb. 6-1 ist eine EtOH-Gassensorikmessung des In_2O_3 -Sensors bei einer typischen Betriebstemperatur (345°C) in verschiedenen Trägergasen (Stickstoff, synthetische Luft) gezeigt. Deutlich erkennbar sind verschiedene Gleichgewichtszustände des elektrischen Sensorwiderstands in Stickstoff (N_2), synthetischer Luft (syn Luft), EtOH/ N_2 und EtOH/syn Luft. Bei einem n-Typ-Halbleiter wie In_2O_3 steigt der elektrische Widerstand in Anwesenheit von oxidierenden Gasen wie Sauerstoff und sinkt bei reduzierenden Gasen wie Ethanol (vgl. Kap. 2.2.1.3). Demnach wird der Zustand in Stickstoff als neutraler Ausgangszustand angenommen. Aufgrund der Abwesenheit des oxidierenden Gases ist die Ethanol-Empfindlichkeit in EtOH/ N_2 größer als in EtOH/syn Luft. Die Reaktion des Sensors auf das Ethanol ist sowohl in EtOH/ N_2 als auch in EtOH/syn Luft bei der gewählten Betriebstemperatur reversibel. Hingegen geht der Sensorwiderstand nach Behandlung mit synthetischer Luft nicht sofort auf den Ausgangszustand zurück, sondern sinkt nur langsam, weil die Volumenprozesse bzw. die Sauerstoffdiffusion und -desorption entscheidend sind (vgl. Kap. 2.5.2.1) bzw. die Sauerstoffkonzentration nicht unmittelbar auf null sinkt.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Sensorverhalten zu untersuchen, wurde die Ethanol-Gassensorik bei verschiedenen Temperaturen gemessen. In Abb. 6-2 ist die EtOH-Sensorik des In_2O_3 -Gassensors bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Trägergasen (Stickstoff, synthetische Luft) dargestellt. Auffällig ist, dass die Reversibilität der Sensorreaktion auf das Ethanol mit steigender Temperatur zunimmt. Bei niedrigen Temperaturen (< 300°C) ist die Reaktion sowohl in Stickstoff als auch in synthetischer Luft irreversibel. Folglich ist der elektrische Widerstand innerhalb der Trägergasatmosphäre von der Vorgeschichte des Gassensors abhängig. Die Erholungszeit nach der Behandlung mit EtOH/ N_2 war stark von Sauerstoffverunreinigungen im Gasleitungssystem abhängig. Außerdem wird im Fall des Stickstoffgases nicht von 100% Stickstoffatmosphäre ausgegangen, da die Gasflasche Spuren von Sauerstoff enthielt (siehe Kap. 3.5). Auf die Empfindlichkeit des Sensors wird in Abb. 6-4 eingegangen.

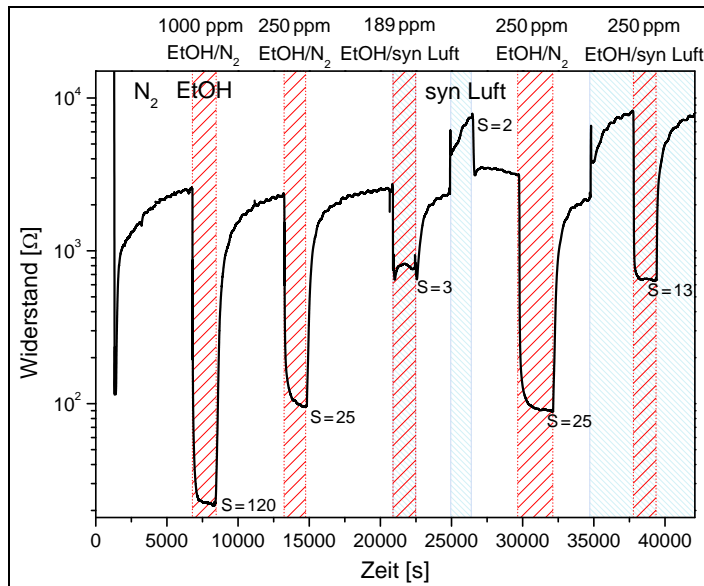


Abbildung 6-1: Elektrisches Widerstandsverhalten des In_2O_3 -Gassensors in verschiedenen Gasatmosphären bei 345°C (Gasfluss: $20 \text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; S = Empfindlichkeit).

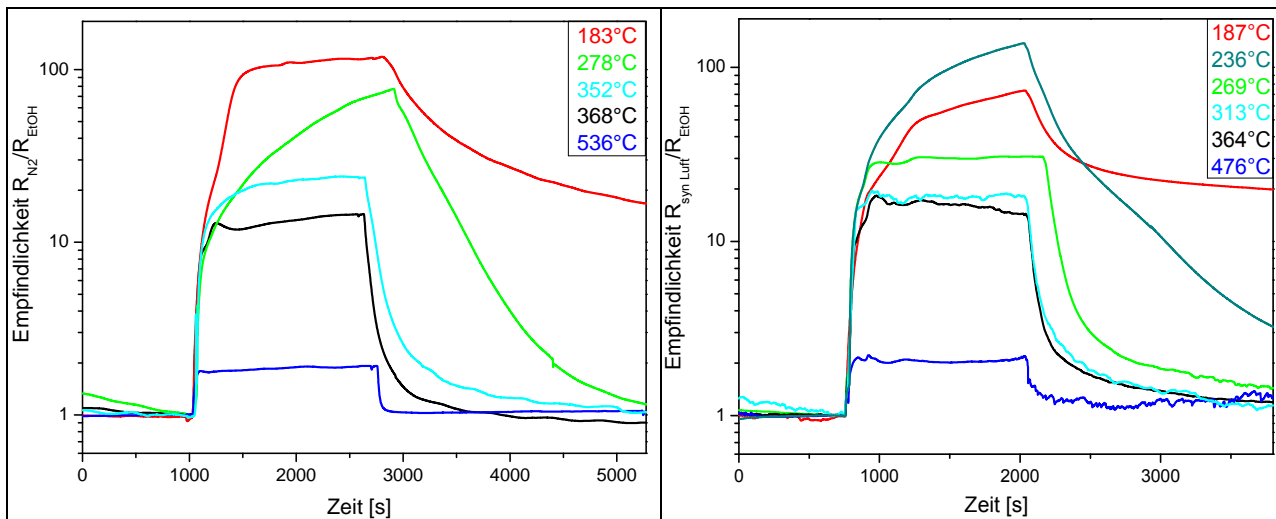


Abbildung 6-2: EtOH-Empfindlichkeit des In_2O_3 -Gassensors bei verschiedenen Temperaturen (Gasfluss: $20 \text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; Zyklus: N_2 , 250 ppm EtOH/N_2 , N_2 (linke Abbildung) oder syn Luft, 250 ppm $\text{EtOH}/\text{syn Luft}$, syn Luft (rechte Abbildung)).

Zum Vergleich wurde unter kontinuierlichem Gasfluss eine Temperaturrampe des Sensorwiderstands in den verschiedenen Gasatmosphären (Stickstoff, synthetische Luft, EtOH/N_2 , $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$) aufgenommen (Abb. 6-3), wobei sich die Messpunkte $< 150^\circ\text{C}$ noch nicht im Gleichgewichtszustand befanden. Wie für einen Halbleiter erwartet, sinkt der elektrische Widerstand des Gassensors mit steigender Temperatur. Der Sensorwiderstand in Stickstoff bzw. synthetischer Luft läuft ab $\sim 180^\circ\text{C}$ auseinander, da die Leitfähigkeit dann Bulk-kontrolliert ist d.h. von der Sauerstofffehlstellenkonzentration abhängt (vgl. Kap. 2.5.2.1) [Ner07]. Bei einem höheren Sauerstoffpartialdruck (syn Luft) sind in diesem Temperaturbereich weniger Fehlstellen vorhanden, so dass der elektrische Widerstand größer ist als in Stickstoff. Unterhalb von $\sim 180^\circ\text{C}$ wird die Sensorleitfähigkeit von der Sensoroberfläche bestimmt.

Durch die Ethanol-Exposition sinkt der Widerstand drastisch. Verglichen mit EtOH/N_2 ist der elektrische Widerstand des Sensors in $\text{EtOH}/\text{N}_2/40\% \text{ O}_2$ größer und steigt bei $\sim 230^\circ\text{C}$ wieder deutlich an. Bei hohen Betriebstemperaturen ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) nimmt der Gittersauerstoff an der Umsetzung teil [Iva03], wobei ab

250°C die Sauerstofffehlstellen in Anwesenheit von Sauerstoffgas schneller aufgefüllt werden als der Sauerstoff verbraucht wird [Ner07]. Bei höheren Temperaturen ($< 415^{\circ}\text{C}$) scheint der Einfluss des Sauerstoffs größer zu sein als der des Ethanol, so dass der elektrische Widerstand den in synthetischer Luft übersteigt. Andererseits kann dieser Effekt auch daran liegen, dass die Messung in synthetischer Luft und in $\text{EtOH}/\text{N}_2/40\% \text{ O}_2$ an verschiedenen präparierten Sensorschichten durchgeführt wurde. Dennoch lag der Widerstand bei weiteren temperaturabhängigen Messungen in $\text{EtOH}/\text{syn Luft}$ ($20\% \text{ O}_2$) auch bei höheren Temperaturen unterhalb von dem in synthetischer Luft, was den Einfluss der Sauerstoffkonzentration belegt. Im Gegensatz zu $\text{EtOH}/\text{N}_2/40\% \text{ O}_2$ ist in EtOH/N_2 kein gravierender Anstieg des Widerstands ab $\sim 230^{\circ}\text{C}$ zu beobachten. Zwischen 360 und 410°C sinkt der Widerstand sogar erneut minimal, was allerdings von den Messbedingungen abhing. Bei weiteren kürzeren temperaturabhängigen Messungen in EtOH/N_2 stieg der Widerstand ab 410°C wieder minimal an. Erklären lässt sich diese Diskrepanz durch die Sauerstoffverunreinigungen im Gasleitungssystem bzw. die Dauer der Ethanol-Behandlung: Wenn der Gittersauerstoff an der Reaktion teilnimmt, wirkt sich die längere Ethanol-Behandlung stärker auf den Widerstand aus, da in Stickstoff die Sauerstofffehlstellen nicht wieder aufgefüllt werden können und somit der Widerstand weiterhin sinkt.

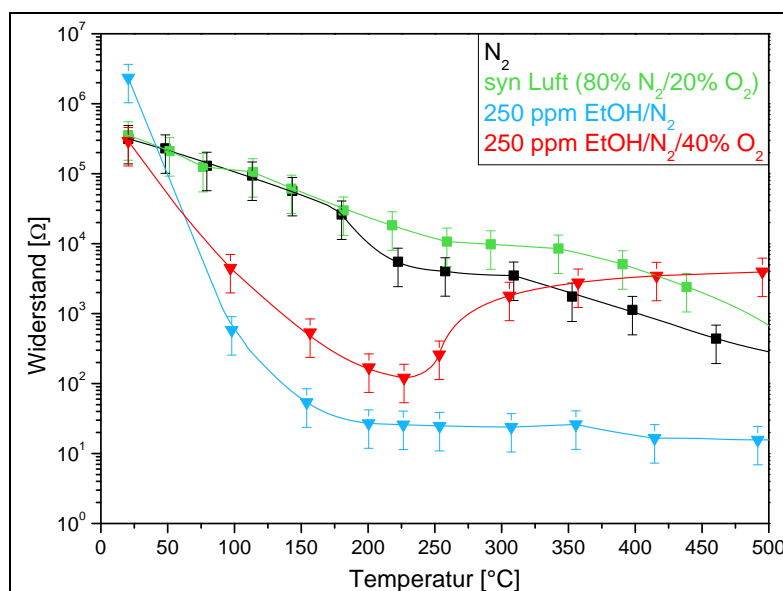


Abbildung 6-3: In_2O_3 -Gassensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und der Gasatmosphäre (Gasfluss: $40 \text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; (Originalmessdaten siehe Anhang A.1 Abb. A-3)).

Die berechneten EtOH-Empfindlichkeiten aus Abb. 6-3 wurden in Abb. 6-4 gegen die Temperatur aufgetragen, wobei die Empfindlichkeit bei niedrigen Temperaturen ($< 150^{\circ}\text{C}$) nicht aus den Gleichgewichtszuständen des elektrischen Widerstands berechnet wurde, da die Sensorreaktion wesentlich langsamer verläuft als bei hohen Temperaturen. Aufgrund des unterschiedlichen Gasflusses, dem Fehler des Beschichtungsverfahrens (vgl. Kap. 5.2) und der Vorgeschichte des In_2O_3 -Sensors unterscheiden sich die Empfindlichkeiten aus Abb. 6-2 und 6-3 bzw. 6-4. Das Maximum der EtOH-Sensitivität liegt in Stickstoff bei $\sim 170^{\circ}\text{C}$ und bei Sauerstoff-Zugabe bei $\sim 200^{\circ}\text{C}$. Wie in Kap. 2.6.2 erwähnt, variiert das Maximum der EtOH-Empfindlichkeit in der In_2O_3 -Literatur je nach Herstellungsverfahren des Sensormaterials zwischen 270 und 460°C . Die O_2 -Empfindlichkeit des Sensors beginnt bei $\sim 175^{\circ}\text{C}$ und wird bei $\sim 390^{\circ}\text{C}$ am größten bevor sie ab $\sim 450^{\circ}\text{C}$ wieder abklingt. Verglichen mit der maximalen Ethanol-Empfindlichkeit ist die O_2 -Empfindlichkeit sehr gering. In der Literatur [Ner07] liegt die maximale O_2 -Empfindlichkeit von In_2O_3 zwischen 150 und 250°C , was wie bei der Ethanol-Empfindlichkeit mit unterschiedlichem Herstellungsverfahren variieren kann.

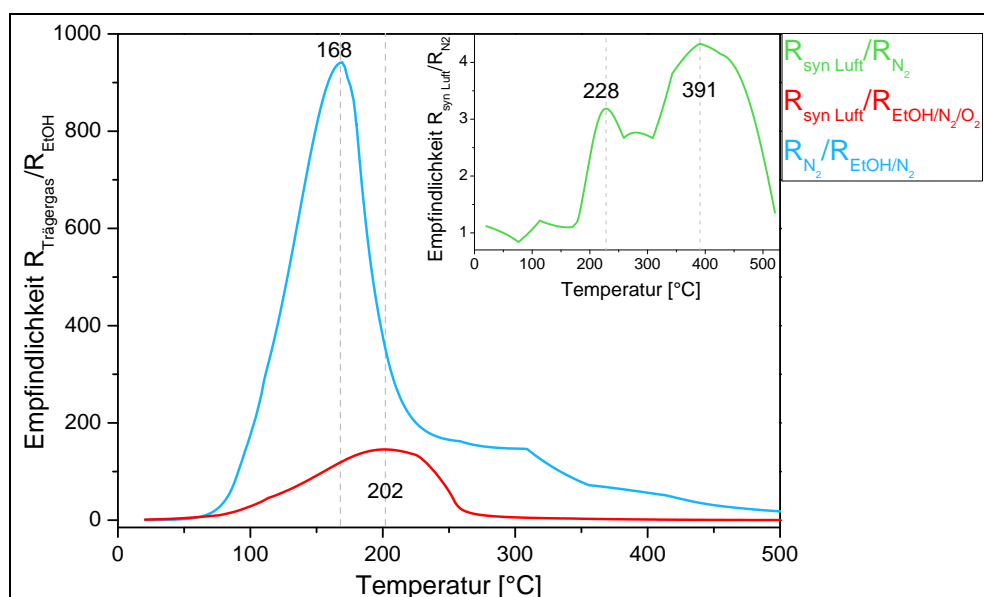


Abbildung 6-4: EtOH- bzw. O₂-Empfindlichkeit des In₂O₃-Gassensors bei verschiedenen Temperaturen (berechnet aus Daten von Abb. 6-3).

6.1.2 Analyse des In₂O₃ und der Adsorbate

Zur Aufklärung des chemischen Mechanismus der Ethanol-Gassensorik wurden sowohl die Änderungen des Indiumoxidgassensormaterials als auch die auftretenden Adsorbate mittels *in situ* Spektroskopie analysiert. Dabei war vor allem der Oxidationszustand des In₂O₃ und die Identifikation bzw. Stabilität der Adsorbate von Interesse. Abgesehen von der Raman-Spektroskopie wurden auch oberflächensensitive Methoden wie DRIFTS und XPS verwendet. Neben der Variation der Gasatmosphäre und der Temperatur wurden zur Identifikation der Adsorbate Referenzmessungen durchgeführt. Auf dem unbeschichteten Messwandler konnten in Anwesenheit von Ethanol mittels Raman-Spektroskopie im betrachteten Temperaturbereich (bis 500°C) keine Adsorbate detektiert werden.

6.1.2.1 Einfluss von Sauerstoff und Temperatur

Simultan zu den Messdaten in Abb. 6-3 wurden die Änderungen des Indiumoxidmaterials in Abhängigkeit der Temperatur und Gasatmosphäre mittels Raman-Spektroskopie vermessen (siehe Abb. 6-5), um die Temperaturstabilität der Adsorbate herauszufinden. Aufgrund der anharmonischen Natur der Schwingungsmoden werden die Indiumoxidbanden mit dem Aufheizen der Probe breiter und verschieben sich zu niedrigeren Wellenzahlen [Fer94, Mah08]. Bei gleicher Messzeit nahm die In₂O₃-Bandenintensität mit steigender Temperatur ab. Für Phononenbanden folgt die Temperaturabhängigkeit der Raman-Intensität aus der thermischen Besetzungszahl, die sich aus der Bose-Einstein-Verteilung ergibt [Kuz09]. Verglichen mit den InO₆-Oktaeder-Schwingungen (307, 496, 629 cm⁻¹) verliert die In-O-In-Streckschwingung bei 367 cm⁻¹ mit steigender Temperatur in Stickstoffatmosphäre bzw. synthetischer Luft an Intensität und verschwindet schließlich ab ~300°C (Abb. 6-5 oben; siehe auch Abb. 6-16). Auf der In₂O₃-Oberfläche ist bei Raumtemperatur deutlich eine verbrückende Hydroxylspezies (3643 cm⁻¹) zu sehen, wohingegen die zweite höherenergetische verbrückende Hydroxylspezies (3659 cm⁻¹) erst bei zunehmender Temperatur auftritt (vgl. Typ II Abb. 6-9). Ab ~350°C sind die Hydroxylbanden nur noch schwach erkennbar. Anionische Sauerstoffspezies konnten nicht nachgewiesen werden.

In Anwesenheit von Ethanol verändert sich die Raman-Signatur der In_2O_3 -Phononenbanden und es treten zusätzliche Banden von adsorbierten Spezies auf. Unabhängig vom Trägergas ist bei Raumtemperatur adsorbiertes Ethanol (880 ($\nu(\text{CCO})$), 1035 ($\nu(\text{CCO})$), 1091 ($\rho(\text{CH}_3)$), 1292 ($\text{tw}(\text{CH}_2)$), 1446 ($\text{w}(\text{CH}_2) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1480 ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2730, 2873 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2931 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2969 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$) [Zha96]) auf der Oberfläche vorhanden. Aufgrund der geringen In_2O_3 -Menge bzw. Ethanol-Konzentration sind nur die intensivsten Banden des adsorbierten Ethanols bei 880, 1446, 2730, 2873, 2931 und 2969 cm^{-1} erkennbar. Mit zunehmender Temperatur verändern sich die Intensitäten der C-H-Schwingungen (vgl. auch Anhang A.1 Abb. A-4): In EtOH/N_2 sinken die Intensitäten der C-H-Moden mit Ausnahme der Bande bei 2931 cm^{-1} , die sich minimal nach rechts zu 2938 cm^{-1} verschiebt. Im Gegensatz dazu verbleibt in $\text{EtOH}/\text{N}_2/40\% \text{ O}_2$ auch noch eine zweite Bande bei 2872 cm^{-1} , die sich mit zunehmender Temperatur nach links zu 2863 cm^{-1} verschiebt. Zwischen 300 und 400°C verschwinden die CH-Banden. Im mittleren Wellenzahlbereich ist in EtOH/N_2 eine neue Bande bei 938 cm^{-1} zu sehen, die mit der Bande bei 2938 cm^{-1} korreliert. Da stets nur die intensivsten Banden der Adsorbate sichtbar sind, ist die eindeutige Identifikation der Adsorbate schwierig, so dass diese durch den Vergleich mit Referenzmessungen erfolgte (siehe Abb. 6-7). Demzufolge wurden die beiden Banden bei 938 und 2938 cm^{-1} Acetat-Spezies (635 ($\delta_{\text{s}}(\text{OCO})$), 924 ($\nu_{\text{s}}(\text{C-C})$), 1338 ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1406 ($\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 2934 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$) Acetat auf ZnO -Pulver [Yan05]) zugeordnet. In $\text{EtOH}/\text{N}_2/40\% \text{ O}_2$ ist zusätzlich zur Bande bei 938 cm^{-1} noch eine Bande bei 1374 cm^{-1} (bzw. 1350-1385 cm^{-1} (vgl. Abb. 6-6)) zu sehen. Durch die Referenzmessungen wurden die Banden bei 1374 und 2872 cm^{-1} einer Formiat-ähnlichen Spezies (1358 ($\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1359 ($\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1385 ($\delta(\text{CH})$; Raman-Aktivität = 5,7), 1387 ($\delta(\text{CH})$), 2730 ($2\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 2872 ($\nu(\text{CH})$; Raman-Aktivität = 280), 2984 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}) + \nu_{\text{as}}(\text{CO})$) für Natriumformiat [Sch07]) zugeschrieben (siehe Kap. 6.1.2.2). Dabei wird je nach Temperatur von verschiedenen Formiat-ähnlichen Spezies (nachfolgend auch „Formiat“ genannt) ausgegangen, da neben der (im Vergleich zum Ethanol) erhöhten Intensität der C-H-Schwingung bei 2872 cm^{-1} (ab $\sim 200^\circ\text{C}$) auch noch eine Verschiebung der Bandenposition nach links stattfindet. Im Gegensatz zur Messung in $\text{EtOH}/\text{N}_2/40\% \text{ O}_2$ treten in EtOH/N_2 zwischen 300 und 400°C Kohlenstoff-Signale bei 1330 und 1550 cm^{-1} (D- und G-Bande²⁵ [Gra03]) auf, die zwischen 400 und 500°C wieder verschwinden. Von den beiden Hydroxylbanden auf der In_2O_3 -Oberfläche ist in Anwesenheit von Ethanol/Stickstoff nur noch die Bande bei 3638 cm^{-1} schwach zu sehen, wobei ab $\sim 300^\circ\text{C}$ keine Hydroxylspezies mehr erkennbar sind. Hingegen sind in $\text{EtOH}/\text{N}_2/40\% \text{ O}_2$ die Hydroxylbanden bei 3638 und 3656 cm^{-1} zwischen 200 und 300°C sehr intensiv.

Die Signatur der In_2O_3 -Phononenbanden verändert sich durch die Ethanol-Gegenwart, indem die Bande bei 307 cm^{-1} breiter wird (vgl. Abb. 6-6) und die Intensität der Bande bei 365 cm^{-1} zunimmt. Außerdem steigen die Intensitäten der schwachen Banden bei 532, 560 und 590 cm^{-1} an. Zusätzlich ist eine neue Bande bei 409 cm^{-1} sichtbar. Die Änderungen werden reduziertem Indium nahe der Oberfläche (vermutlich In^+) zugeordnet, das laut Literatur [Bie10] durch eine Schulter bei 330 cm^{-1} und eine neue Bande bei 410 cm^{-1} charakterisiert ist. Aufgrund der Reduktion durch das Ethanol steigt die Raman-Intensität der Phononenbande bei 365 cm^{-1} , was aus einer erhöhten Polarisierbarkeit der Streckschwingung durch das reduzierte Indium (z.B. $\text{In}^+\text{-O-In}$) resultieren könnte. In EtOH/N_2 kann der reduzierte Zustand des Indiumoxids bis $\sim 250^\circ\text{C}$ eindeutig nachgewiesen werden. Ab 300°C sind die Intensitäten der Phononenbanden sehr gering, da sie von der Kohlenstoffschicht auf der Oberfläche beeinträchtigt werden. Dennoch kann die Raman-Signatur des reduzierten

²⁵ Die G- und D-Banden kennzeichnen amorphen Kohlenstoff und resultieren aus Schwingungen von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Dabei steht die G-Bande (G für „graphitic“) für die Streckschwingungen der C-Atome in Ringen und Ketten. Die D-Bande (D für „disorder“) stammt von den zentrosymmetrischen Streckschwingungen in C-Ring-Strukturen und tritt nur bei ungeordneten Bindungsstrukturen auf [Gra03].

Indiumoxidzustands auch oberhalb von 250°C beobachtet werden. Hingegen ist in EtOH/N₂/40% O₂ der reduzierte Zustand des In₂O₃ geringer als in EtOH/N₂ und konnte nur bis ~200°C detektiert werden.

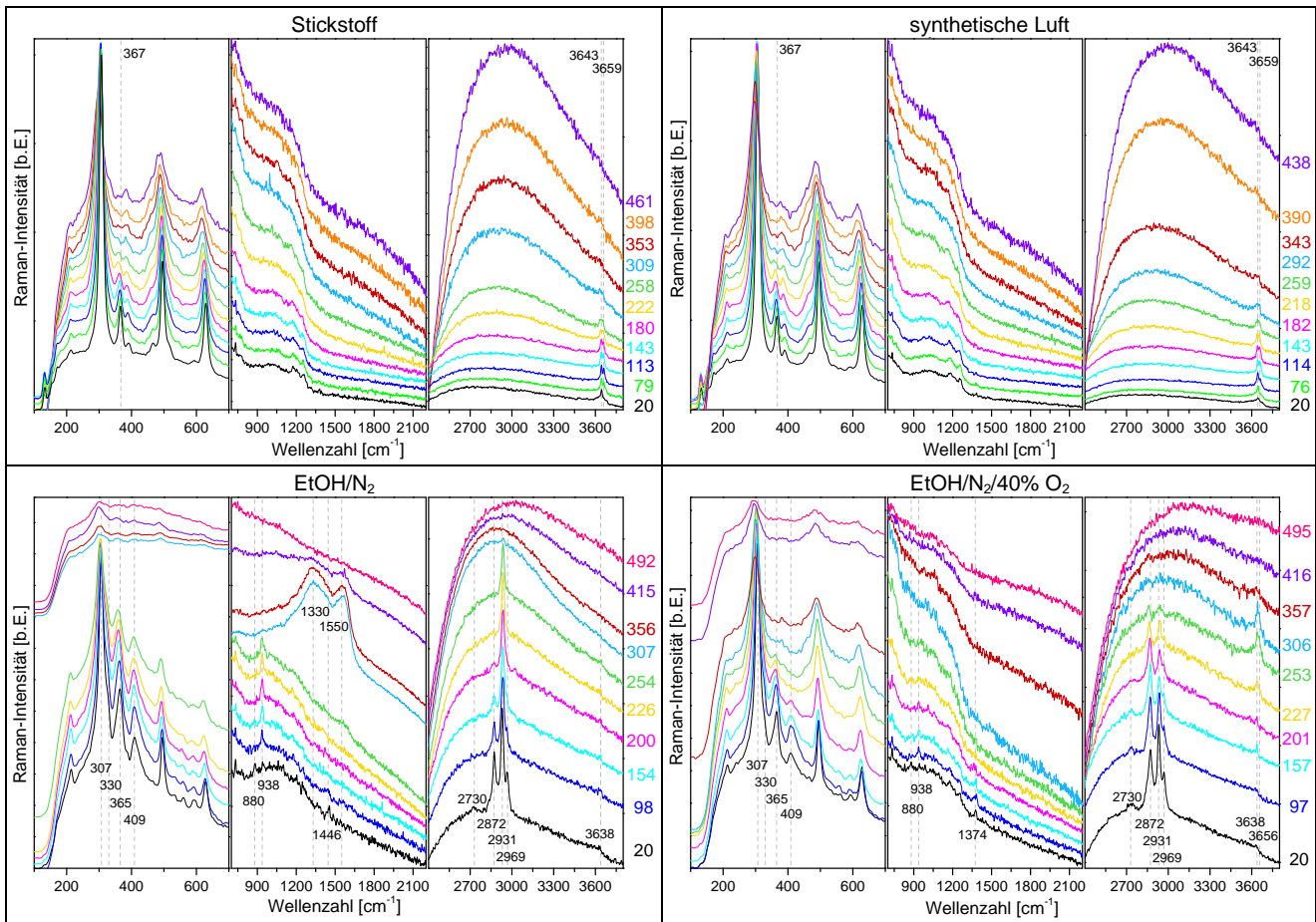


Abbildung 6-5: Normierte Raman-Spektren des In₂O₃-Gassensors in Abhängigkeit der Temperatur [°C] ($P_{\text{Laser}} = 6$ mW; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5$ nm; Gasfluss: 40 ml_n/min; c(EtOH) = 250 ppm; simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-3).

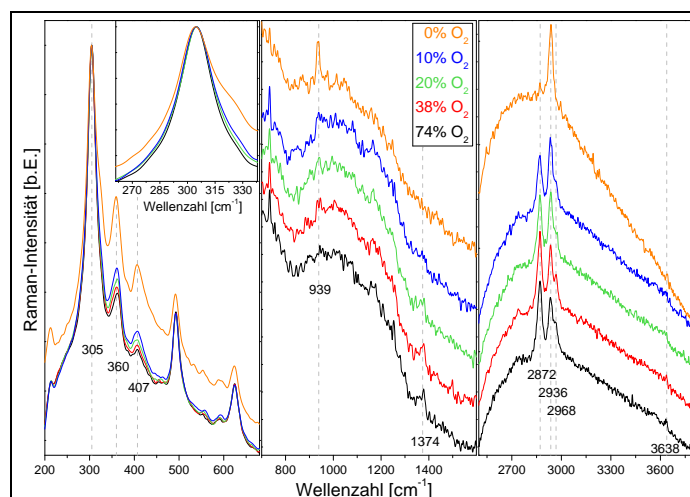


Abbildung 6-6: Normierte Raman-Spektren des In₂O₃-Gassensors bei 195°C in Abhängigkeit der Sauerstoff-Konzentration ($P_{\text{Laser}} = 6$ mW; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5$ nm; Gasfluss: 40 ml_n/min; c(EtOH) = 250 ppm).

Aufgrund der Unterschiede in den Raman-Spektren in EtOH/N₂ und EtOH/N₂/40% O₂ wurden Sauerstoffkonzentrationsabhängige Raman-Messungen bei 195°C durchgeführt, um den Einfluss des Sauerstoffs

auf das In_2O_3 und die Adsorbate genauer zu studieren. Die Variation der Sauerstoffkonzentration bei gleicher Ethanol-Konzentration (Abb. 6-6) wirkt sich sowohl auf die In_2O_3 -Signatur als auch auf die Adsorbate aus. Mit sinkender O_2 -Konzentration verbreitert sich die Bande bei 305 cm^{-1} und die Intensitäten der Banden bei 360 und 407 cm^{-1} nehmen zu, was den Reduktionsgrad des Indiumoxids widerspiegelt. Des Weiteren steigt die Bande bei 939 cm^{-1} und die bei 1374 cm^{-1} sinkt. Dies ist gleichbedeutend mit einem zunehmenden Acetat- bzw. abnehmenden „Formiat“-Anteil auf der Oberfläche. Das Verhältnis der CH-Moden bei 2872 und 2936 cm^{-1} ist stark von der Sauerstoffkonzentration abhängig: Bei 20% O_2 -Anteil sind ihre Intensitäten etwa gleich groß. Unterhalb von 20% O_2 sinkt die CH-Bande bei 2872 cm^{-1} verglichen mit der Bande bei 2936 cm^{-1} , wohingegen sie oberhalb von 20% O_2 steigt. Der Vergleich mit den Referenzmessungen (siehe Kap. 6.1.2.2) deutet darauf hin, dass die CH-Signatur aus der Überlagerung der variierenden adsorbierten Ethanol- ($2873, 2936, 2969\text{ cm}^{-1}$), Acetat- (2938 cm^{-1}) und „Formiat“-Anteile ($2872, 2968\text{ cm}^{-1}$) resultiert und bestätigt die Zunahme an Acetat bzw. Abnahme an „Formiat“ mit sinkender Sauerstoffkonzentration.

6.1.2.2 Identifikation der Adsorbatsignale

Da in den Raman-Spektren nur die intensivsten Adsorbatsignale sichtbar sind und somit deren Identifikation schwierig ist, wurden Referenzmessungen durchgeführt. Um ein Referenzspektrum für das Acetat bzw. „Formiat“ zu erhalten, wurde der In_2O_3 -Gassensor jeweils mit der Säure bzw. dem Aldehyd umgesetzt. In Abb. 6-7 (links) wurde das Raman-Signal der adsorbierten Spezies ($938, 2936\text{ cm}^{-1}$) auf der In_2O_3 -Oberfläche in EtOH/N_2 bei 190°C mit verschiedenen Referenzen verglichen: Die intensivsten Raman-Signale von gekauftem Indium(III)-acetat ($\text{In}(\text{OOCCH}_3)_3$; Alfa Aesar; 99,99%) liegen bei $946, 1434$ und 2935 cm^{-1} . Die Messung von In_2O_3 mit Essigsäure bei Raumtemperatur ergab als intensivste Raman-Signale Banden bei $951, 1436$ und 2938 cm^{-1} . In Anwesenheit von Acetaldehyd wurden bei Raumtemperatur bzw. 190°C Banden bei 939 und 2938 cm^{-1} detektiert. Im Gegensatz zur Reaktion mit EtOH /synthetischer Luft wirkt sich der Sauerstoff bei der Reaktion mit Acetaldehyd/synthetischer Luft nur sehr schwach auf das Raman-Signal aus, d.h. bei 2857 cm^{-1} ist andeutungsweise eine neue Bande erkennbar. In Übereinstimmung mit den intensivsten Signalen der Referenzen wurde die adsorbierte Spezies in EtOH/N_2 als Acetat identifiziert.

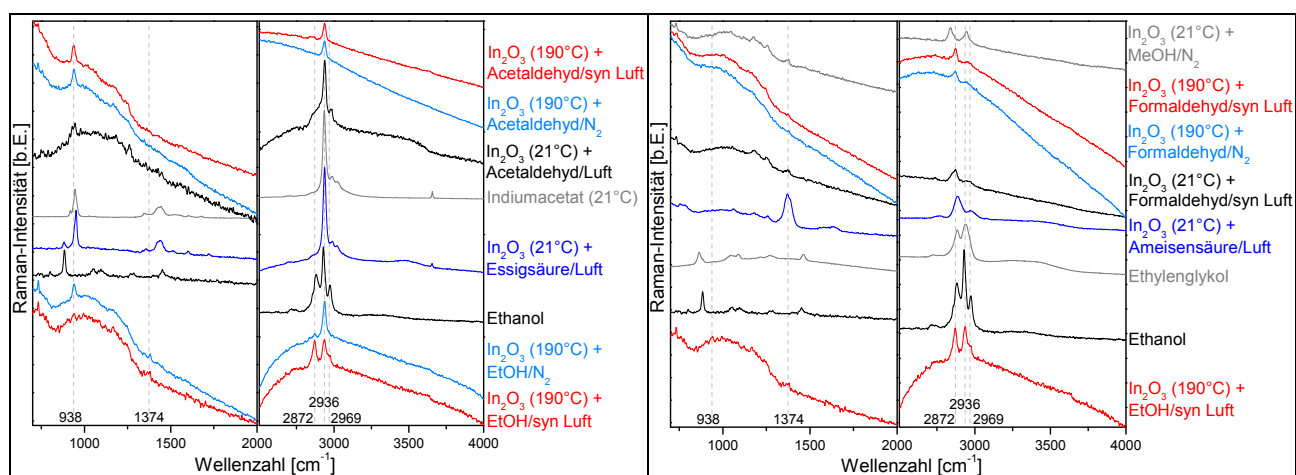


Abbildung 6-7: Raman-Spektren von Referenzen und dem In_2O_3 -Gassensor in verschiedenen Gasatmosphären ($P_{\text{Laser}} = 6\text{ mW}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5\text{ nm}$).

Abb. 6-7 (rechts) zeigt das Raman-Spektrum der adsorbierten Spezies auf der In_2O_3 -Oberfläche in EtOH /synthetischer Luft bei 190°C mit verschiedenen Referenzen. Neben den bereits erwähnten Acetat-Signalen ($938, 2936\text{ cm}^{-1}$) wurden noch weitere Banden bei $1374, 2872$ und 2969 cm^{-1} beobachtet. Bei der

Messung von In_2O_3 mit Ameisensäure bei Raumtemperatur wurden die intensivsten Raman-Banden bei 1371 , 2885 und 2970 cm^{-1} gefunden. Unter Formaldehyd-Atmosphäre traten Raman-Signale bei 1373 , 2872 , 2945 und 2968 cm^{-1} auf, wobei das Formaldehyd als wässrige Lösung eingesetzt wurde und bekannt ist, dass dieses dann hauptsächlich als sein geminales Diol Methylenglykol (intensivste Raman-Banden bei 907 (s, $\nu(\text{CO})$), 1055 (m, $\nu(\text{CO})$), 1316 (m, $\omega(\text{CH}_2)$), 1488 (m, CH_2 -S-zion), 2920 (ms, $\nu_s(\text{CH}_2)$), 2991 (ms, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$), 3435 (m, $\nu(\text{OH})$) [Mat80]) vorliegt [Ans06]. Die asymmetrische Bandenform (je nach Temperatur Anteile bei 2855 und 2881 cm^{-1}) und die Abnahme der Bandenintensität bei 1373 cm^{-1} mit zunehmender Temperatur weist auf verschiedene Strukturen der adsorbierten Spezies hin. In der Literatur wurde die Bande bei 2852 cm^{-1} zusammen mit einer schwächeren Bande bei 2935 cm^{-1} als Formiat identifiziert ($\nu(\text{CH})$, $\delta(\text{CH}) + \nu_{as}(\text{OCO})$ (CO-Umsetzung an CeO_2)) [Swa07]. Um Methoxy-Spezies ausschließen zu können, wurde der Sensor unter Methanol-Atmosphäre vermessen, wobei Banden bei 1374 , 2839 und 2944 cm^{-1} nachgewiesen wurden. Des Weiteren ist auch das Spektrum von Ethylenglykol dargestellt, dessen intensivste Raman-Banden bei 865 , 1462 , 2884 und 2940 cm^{-1} liegen. Durch den Vergleich mit den Referenzmessungen wurden die zusätzlichen Raman-Signale in EtOH/synthetischer Luft bei 190°C einer Formiat-ähnlichen Spezies zugeschrieben.

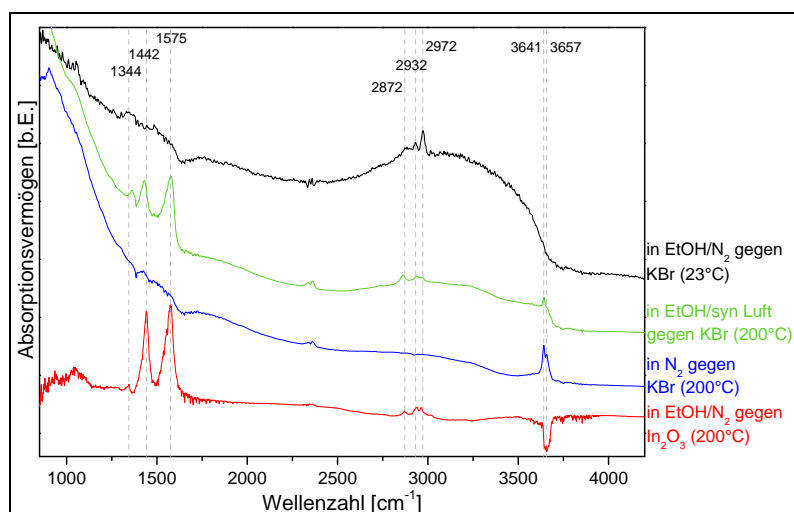


Abbildung 6-8: DRIFTS-Spektren von Indiumoxidpulver (Referenz: Kaliumbromid (KBr für Spektroskopie; Merck); Gasfluss: $20\text{ ml}_n/\text{min}$; EtOH/ N_2 : 1000 ppm EtOH ; EtOH/syn Luft: 250 ppm EtOH).

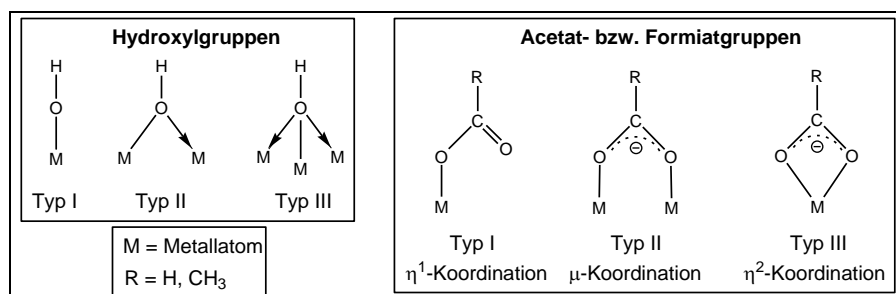


Abbildung 6-9: Schema der häufigsten Typen von adsorbierten Hydroxyl-, Acetat- und Formiatgruppen auf Metalloberflächen [Tsy73, Cal09, Rot04].

Des Weiteren wurden zur Identifikation der Adsorbate DRIFTS-Messungen durchgeführt. Temperaturabhängige DRIFTS-Messungen zeigten CH-Signale bis $\sim 250^\circ\text{C}$, was die bei den Raman-Messungen gefundene Temperaturstabilität der Adsorbate bestätigt. In Abb. 6-8 ist das DRIFTS-Spektrum des Indiumoxids

bei 200°C vor der Reaktion mit Ethanol und in 1000 ppm EtOH/N₂ dargestellt. Um die IR-Signatur von adsorbiertem Ethanol unterscheiden zu können, ist ebenfalls ein Spektrum bei Raumtemperatur gezeigt, welches in Übereinstimmung mit der Literatur ($\nu(\text{CH})$: 2867, 2928, 2970 cm⁻¹ [Son11]) CH-Banden bei 2872, 2932 und 2972 cm⁻¹ aufweist. Die charakteristischen IR-Banden von Acetat- und Formiatgruppen variieren je nach Typ des Adsorbats (siehe Abb. 6-9). Beim homologen Galliumoxid (Ga₂O₃) wurde Typ II als stabilstes Formiat postuliert, wohingegen Typ I als kurzlebiges Intermediat angesehen wird [Cal09]. Für Typ II wurden im Fall von adsorbiertem Acetat in der Literatur [Rot04] IR-Banden bei 1329-1366 ($\delta(\text{CH})$), 1430-1483 ($\nu_s(\text{OCO})$) und 1553-1618 cm⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$; $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{OCO}) = 69\text{-}188\text{ cm}^{-1}$) gefunden, wohingegen Formiat Signale bei 1368-1396 ($\nu_s(\text{OCO})$), 1363-1399 ($\delta(\text{CH})$) und 1528-1674 cm⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$; $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{OCO}) = 204\text{-}303\text{ cm}^{-1}$) zeigt. Die gemessene Signatur in EtOH/N₂ besitzt Banden bei 1344 ($\delta(\text{CH})$), 1442 ($\nu_s(\text{OCO})$) und 1575 cm⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$; $\Delta\nu_{\text{as-s}}(\text{OCO}) = 133\text{ cm}^{-1}$), die der Acetat-Spezies Typ II zugeordnet wurden. Passend dazu erhöht sich im CH-Bandenbereich die Intensität der Bande bei 2938 cm⁻¹ (adsorbiertes Acetat: 2943 cm⁻¹ [Son11]) relativ zu den anderen CH-Signalen. Wie bereits mittels Raman-Spektroskopie festgestellt (siehe Abb. 6-5), verlieren die verbrückenden Typ II-Hydroxylgruppen bei 3641 und 3657 cm⁻¹ durch die Reaktion mit dem Ethanol an Intensität. In Anwesenheit von Ethanol/synthetischer Luft unterscheidet sich die Adsorbatsignatur minimal: Die niederenergetischste CH-Bande verschiebt sich zu 2862 cm⁻¹ und verändert ihr Intensitätsverhältnis zu den anderen CH-Banden. Außerdem sind die Signale im mittleren Wellenzahlbereich leicht verschoben (1361, 1430, 1578 cm⁻¹). Diese Änderungen könnten auf eine Formiat-ähnliche-Spezies hindeuten.

6.1.2.3 Unterscheidung des Oxidationszustands von Oberfläche und Volumen

Mittels Raman-Spektroskopie wurde in Anwesenheit von Ethanol ein reduzierter Zustand des Indiumoxids nachgewiesen, der laut Literatur [Bie10] auf reduziertes Indium nahe der Oberfläche (vermutlich In⁺) zurückgeführt wird. Um den Oxidationszustand an der In₂O₃-Oberfläche herauszufinden, wurde das In₂O₃ nach der EtOH/N₂-Behandlung bei 200°C quasi *in situ* mit Hilfe von XPS untersucht (vgl. Kap. 3.9). In Abb. 6-10 sind die XPS-Bindungsspektren des Indiumoxids vor und nach einer 40 min Behandlung mit 1000 ppm Ethanol in Stickstoff bei 200°C dargestellt, und in Tab. 6-1 sind die jeweiligen ESCA-Elementkonzentrationen zusammengefasst. Wie erwartet, nimmt der Kohlenstoffanteil durch die Ethanol-Behandlung des Indiumoxids zu. Dabei kann das C 1s-Bindungsspektrum mit fünf verschiedenen Anteilen angepasst werden, welche adsorbiertem Ethanol, Acetat und Carbonat (CH: 285,0 eV; C-C: 286,0 eV; C-O: 287,1 eV; O-C-O: 288,7 eV; O-C=O: 289,3 eV) zugeordnet wurden [Mou92]. Die Abnahme des O:In-Verhältnisses deutet auf eine Reduktion an der Oberfläche hin, wobei die Intensität des Gittersauerstoffsignals bei 529,7 eV gleich bleibt, während die des In 3d und 4d-Signals durch die Ethanol-Behandlung zunimmt. Die Zunahme des O 1s-Signals bei 531,6 eV wird auf die adsorbierten Spezies oder die Variation des Sauerstoffanteils der In₂O₃-Oberfläche zurückgeführt (vgl. Kap. 4.2). Im Fall des In 3d-Bindungsspektrums konnte durch die Ethanol-Behandlung eine Linienverbreiterung um 0,14 eV beobachtet werden. Da Indiumoxid ein Halbleiter ist, kann eine Linienverbreiterung aufgrund von Aufladungseffekten ausgeschlossen werden. Um eine Beeinflussung des Signals durch die Messung außer Acht lassen zu können, wurde eine Indiumoxidprobe mehrfach hintereinander vermessen (siehe Anhang A.1 Abb. A-5), wobei die Abweichung der Halbwertsbreiten des In 3d-Signals kleiner 0,062 eV war. Folglich wurde die Linienverbreiterung einem neuen reduzierten Indiumanteil bei 443,7 eV zugewiesen, dessen Position laut Literatur [Mou92] metallischem Indium entspricht. Die Tatsache, dass die durch die Ethanol-Behandlung hervorgerufenen Änderungen des In 3d-

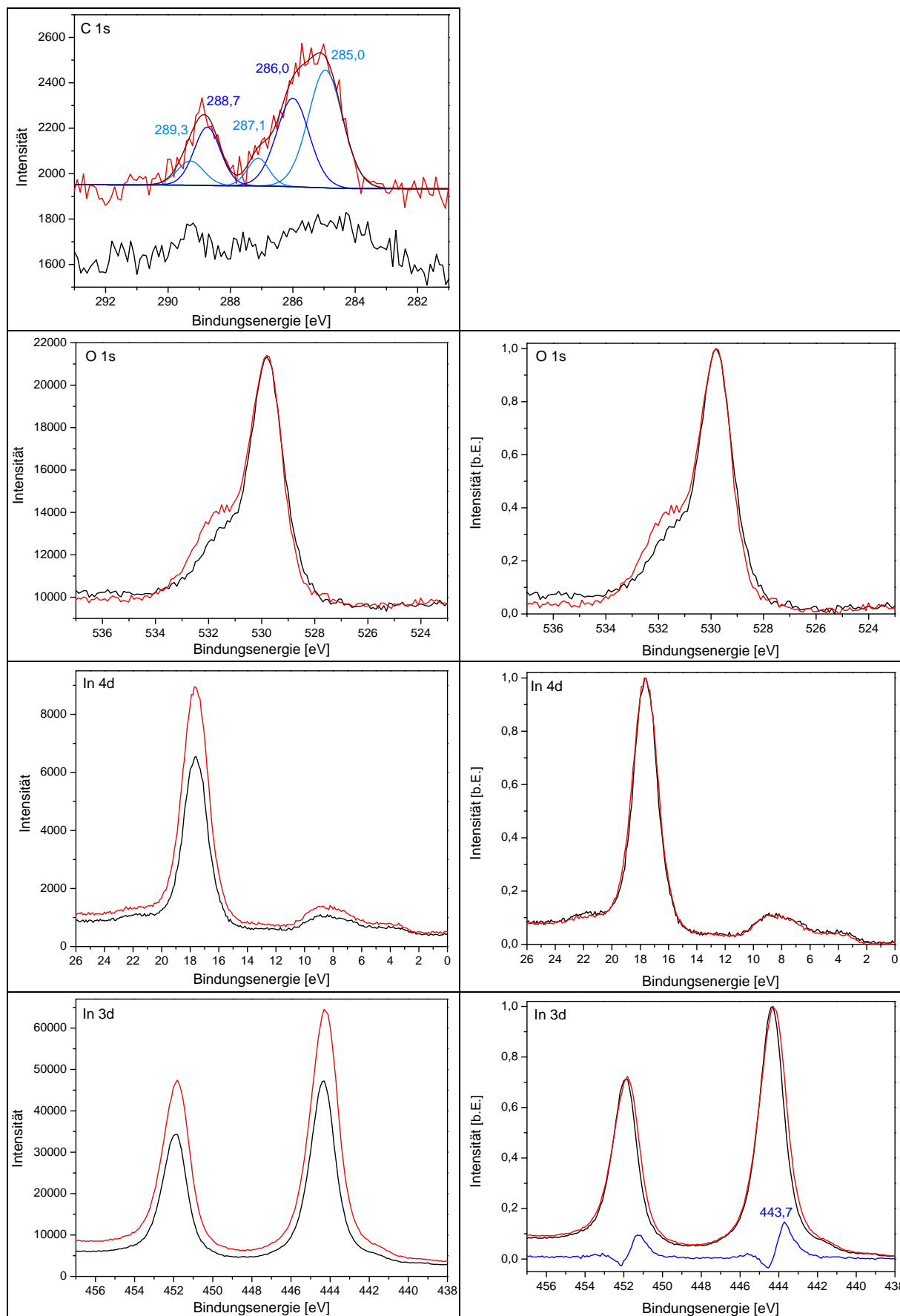


Abbildung 6-10: XPS-Bindungsspektren des Indiumoxids ohne Behandlung (schwarz) und nach Behandlung mit EtOH/N₂ bei 200°C (rot) (links: Originalintensität; rechts: normierte Intensität; Bindungsenergie ist verschoben auf das Maximum des O 1s-Signals; Mg K_α; LHS/SPECS EA200 MCD).

Signals nur gering waren und die Informationstiefe der XPS bei ca. 1-2 nm [Bri03] liegt, stimmt mit den Beobachtungen der Raman-Messungen überein, die einen starken reduzierten Indiumzustand nahe der Oberfläche zeigte. Demnach wird das Indium an der Oberfläche nur sehr schwach reduziert, wohingegen das Indium nahe der Oberfläche stark reduziert wird. Die Tatsache, dass beim Indiumoxid die Oberfläche auch schon vor der Ethanol-Reduktion sehr viele Sauerstofffehlstellen aufweist (vgl. Kap. 2.5.1.3) könnte eine Erklärung dafür sein. Das Indium im Bulk wird nicht reduziert, da (wie in Kap. 6.1.4 gezeigt wird) der reduzierte Zustand in den Raman-Spektren in Anwesenheit von Sauerstoff reversibel war und laut Literatur [Bie10] die Raman-Signatur von reduziertem Indium in tiefen Bulkregionen auch in 1 bar O₂ bis 500°C nicht wieder entfernt werden kann.

Tabelle 6-1: ESCA-Elementkonzentrationen des Indiumoxids vor und nach Behandlung mit EtOH/N₂ bei 200°C.

In ₂ O ₃	C [at%]	O [at%]	In [at%]	O:In
vorher	1,9	55,6	42,5	1,3
nach EtOH/N ₂	8,7	46,9	44,4	1,1

6.1.3 Analyse der Gasprodukte

Zur Aufklärung des chemischen Mechanismus wurden die Gasprodukte der Reaktion zwischen dem In₂O₃-Gassensor und dem Ethanol mit Hilfe der Massenspektrometrie und Gasphasen-FTIR-Spektroskopie im Gleichgewichtszustand analysiert. Da die Indiumoxidmenge (10-20 mg) und die Ethanol-Konzentration (250 ppm) sehr gering waren, befanden sich einige Gasprodukte nahe oder unterhalb der Detektionsgrenze der Geräte, was die Analyse der Gasphase problematisch gestaltete. Deshalb wurden zusätzliche temperaturabhängige Umsatzmessungen mit einem Rohrofenaufbau (siehe Kap. 3.3) durchgeführt, um die entstehenden Produkte herauszufinden. Des Weiteren wurde versucht den Gassensor in seine einzelnen Bestandteile (In₂O₃, Al₂O₃, Pt) zu entkoppeln, um deren Reaktionsbeiträge zu studieren, so dass auch die Reaktion zwischen dem Ethanol und dem unbeschichteten Sensorsubstrat bzw. einem leeren Al₂O₃-Rohr betrachtet wurde. Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Ethanol-Umsetzung wurde ebenfalls untersucht.

Zur qualitativen und quantitativen Auswertung der FTIR- und MS-Signale dienten selbstgemessene Vergleichsspektren oder Referenzen von NIST [NIST]. Da sich die Signale der Gasprodukte teilweise überlagern, wurde für die Auswertung der FTIR-Spektren anstatt von Integralen stellvertretend zur Mengenbestimmung die Intensität einer bestimmten Wellenzahl (siehe Tab. 6-2) verwendet, bei der keine Signalüberlagerung auftrat. Für die Hauptprodukte wurden die FTIR-Intensitäten anschließend in Konzentrationen umgerechnet (vgl. Kap. 3.12). Wenn die Produktkonzentration viel geringer war als die Eduktkonzentration (wie im Fall des Gassensors) und sich die Signale überlagerten (wie im CH-Bandenbereich der FTIR-Spektren), wurden Differenzspektren gebildet, um z.B. den Ethanol-Beitrag zu entfernen bzw. die Produkte erkennbar zu machen. Im Fall der MS-Signale wurden für die Auswertung der Produkte repräsentative Massen (siehe Tab. 6-2) ausgewählt, wobei die relativen Mengen aufgrund der Signalüberlagerung fehlerbehaftet sind.

Tabelle 6-2: Charakteristische Wellenzahlen der IR-Banden bzw. Massen der MS-Signale der ausgewerteten Gase und deren Selbstentzündungstemperaturen.

Gas	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Masse/Ladungsverhältnis m/z	T(Selbstentzündung) [°C] [Sig13, Air13]
Acetaldehyd (H ₃ C-CHO)	1761, 2733	29	185
Aceton (H ₃ C-CO-CH ₃)	1229, 2970	58	465
Ethanol (H ₃ C-CH ₂ -OH)	2903	31	363
Ethen (H ₂ C=CH ₂)	949, 2988, 3140	26	450
Diethylether (H ₃ C-CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃)	-	74	160
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	2361	44	-
Kohlenstoffmonoxid (CO)	2178	28	609
Methan (CH ₄)	1306, 3013	15	537
2-Methyl-1-Propen (H ₃ C-C(CH ₃)=CH ₂)	2946	56	465
Propin (H ₃ C-C≡CH)	3325	40	-
Sauerstoff (O ₂)	-	32	-
Wasser (H ₂ O)	3902	18	-
Wasserstoff (H ₂)	-	2	571

6.1.3.1 Umsatzmessung am In₂O₃-Pulver im Rohrofenaufbau

Um die Gasprodukte der Reaktion des Indiumoxids mit dem Ethanol in Abhängigkeit der Temperatur herauszufinden, wurde In₂O₃-Pulver in einem Quarzrohr in einem Rohrofenaufbau mit Ethanol in Stickstoff oder synthetischer Luft umgesetzt. Damit Reaktionsbeiträge des Quarzrohrs ausgeschlossen werden können, wurde dasselbe Experiment mit dem leeren Quarzrohr wiederholt. Die dabei aufgenommenen FTIR-Spektren bzw. MS-Messungen sind in Abb. A-6 bzw. A-7 (Anhang A.1) gezeigt und wurden wie oben beschrieben ausgewertet (siehe Abb. 6-11). Bei der Umsetzung des In₂O₃ mit EtOH/N₂ wurden folgende Gasprodukte detektiert: Acetaldehyd, Aceton, Diethylether, Ethen, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan, 2-Methyl-1-Propen, Propin, Wasser und Wasserstoff. Die Ethanol-Umsetzung startete bei ~150°C und war ab ~300°C vollständig. Das CO₂-Signal sank mit steigender Temperatur bis zum Beginn der Ethanol-Umsetzung, da sich noch Luftspuren im Gasleitungssystem befanden. Wahrscheinlich sind diese Luftspuren auch die Ursache für die CO₂-Entwicklung, da das MS-Signal eine Abnahme des Sauerstoffsignals zeigt, sobald das CO₂-Signal ansteigt. Durch die Zugabe von Sauerstoff (EtOH/syn Luft) wurde kein Diethylether, Methan, 2-Methyl-1-Propen und Propin mehr als Produkt detektiert und die Produktverhältnisse unterschieden sich.

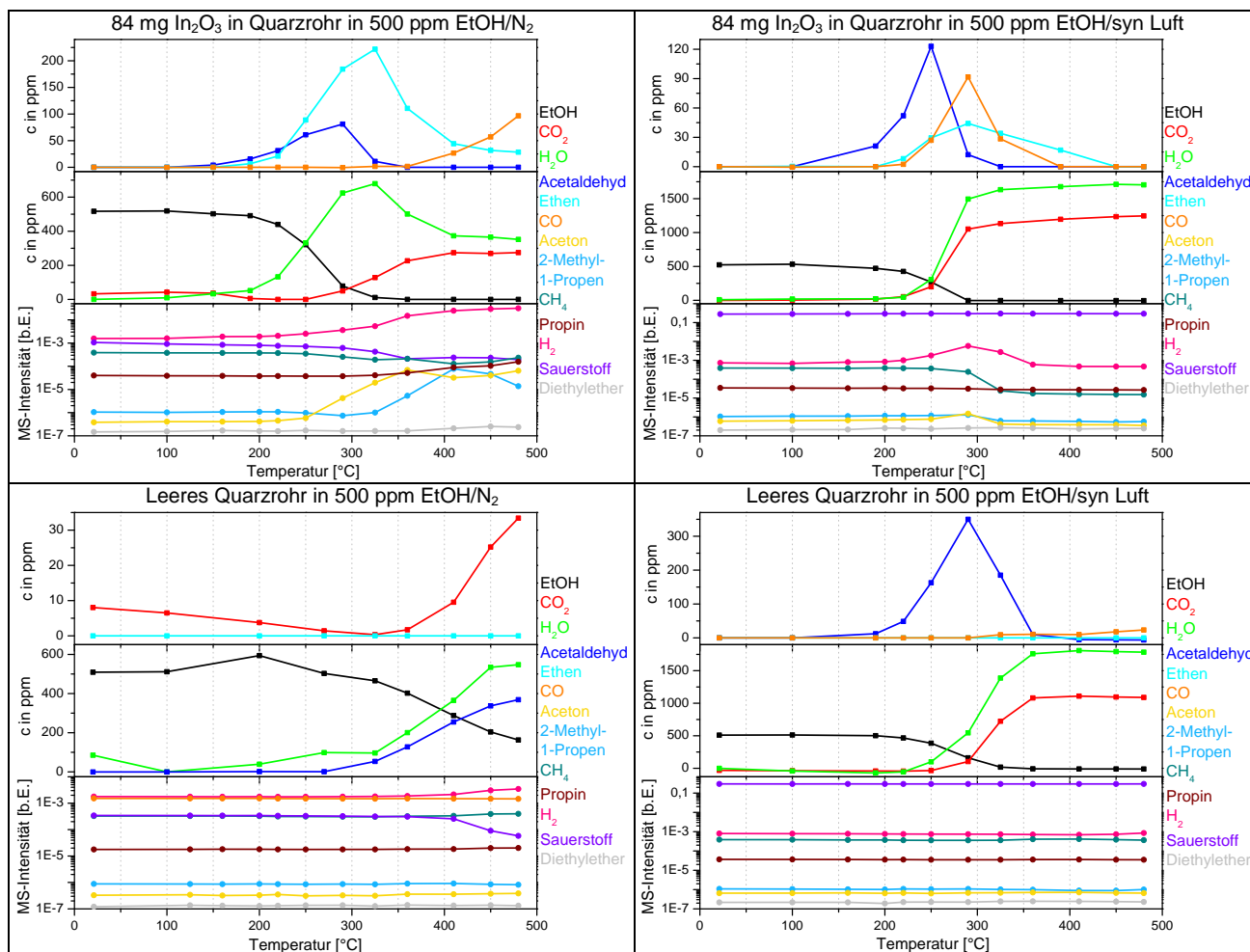


Abbildung 6-11: Auswertung der FTIR- bzw. MS-Messungen der Umsetzung von In_2O_3 -Pulver und Ethanol im Rohrofen aufbau in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Originalmessdaten in Abb. A-6 (FTIR) und Abb. A-7 (MS); MS-Messungen mit Helium anstatt Stickstoff).

Das leere Quarzrohr zeigte ebenfalls eine Reaktion mit dem Ethanol, wobei die Selektivität auf der Umsetzung zum Acetaldehyd und CO_2 bzw. Wasser lag, so dass sogar mehr Acetaldehyd entstand als bei der Reaktion mit dem Indiumoxid. Eine vollständige Umsetzung des Ethanols wurde nur in Anwesenheit von Sauerstoff erreicht. Im Fall des leeren Quarzrohrs wurden auch unterschiedliche Produktverhältnisse je nach Sauerstoffkonzentration gemessen. Der Temperaturverlauf der entstandenen Acetaldehydmenge unterscheidet sich deutlich bei der Umsetzung des EtOH/Stickstoff mit dem leeren Quarzrohr bzw. dem In_2O_3 im Quarzrohr, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Acetaldehyd auch ein Produkt der EtOH-Umsetzung am In_2O_3 ist und nicht alleine durch die Reaktion mit dem Quarzrohr entsteht. Die Umwandlung des Ethanols am leeren Quarzrohr zu Kohlendioxid und Wasser ist ab 360°C auf die Verbrennung des Ethanols (bzw. vorher schon des Acetaldehyds) zurückzuführen (vgl. Selbstentzündungstemperaturen in Tab. 6-2), wobei in EtOH/ N_2 nur die Spuren von Sauerstoff im Leitungssystem reagieren können, was an der Abnahme des Sauerstoffsignals erkennbar ist.

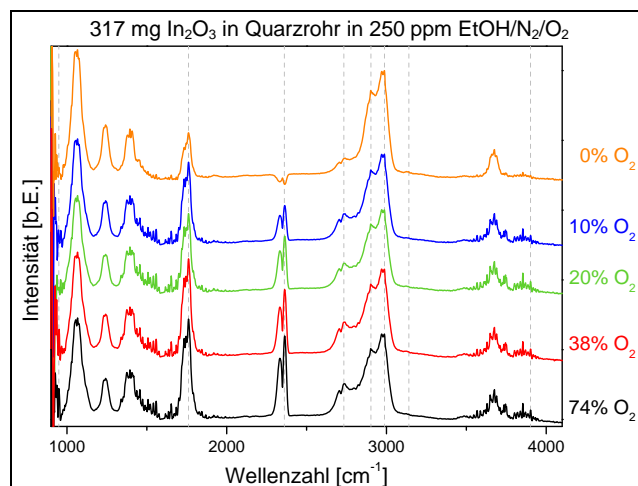
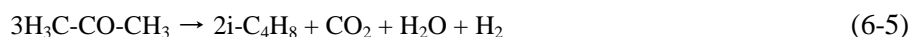
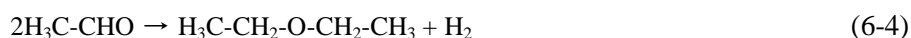
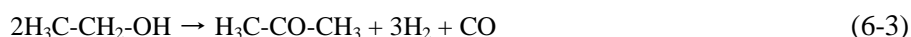


Abbildung 6-12: Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Umsetzung von In_2O_3 -Pulver mit Ethanol im Rohrfenenaufbau bei 195°C (Gasfluss: $40 \text{ ml}_\text{r}/\text{min}$; $c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; Analyse der Messdaten: siehe Abb. 6-14 oben).

Um den Einfluss des Sauerstoffs auf die Gasprodukte genauer zu studieren, wurden weitere Sauerstoffkonzentrationsabhängige Messungen bei 195°C im Rohrfenenaufbau durchgeführt (siehe Abb. 6-12): Dabei war die umgesetzte Ethanolmenge ohne Sauerstoff am geringsten. Ethen konnte nur bei geringen O_2 -Konzentrationen detektiert werden, wohingegen das Acetaldehyd, Kohlenstoffdioxid und Wasser mit steigender Sauerstoffkonzentration zunahmen und ab etwa 20% O_2 im Sättigungsbereich lagen.

Mechanistisch kann das Acetaldehyd und Ethen (wie in Kap. 2.6 beschrieben) über die Dehydrierung und Dehydratisierung des Ethanols entstehen, wobei im Fall des schwach basischen Oxids In_2O_3 die Selektivität auf dem Dehydrierungsmechanismus liegen sollte. Jedoch variierte die Selektivität je nach Temperatur und Sauerstoff-Anwesenheit, da im Fall des Acetaldehyds Folgereaktionen auftraten: Im Gegensatz zum Ethen sinkt das Acetaldehyd bei $\sim 300^\circ\text{C}$ auf null, da es nach Gl. 6-1 (Acetaldehyd Reforming [Ben09]) zu Aceton und dann nach Gl. 6-2 (Aceton Reforming [Ben09]) zu CO_2 und H_2 umgesetzt werden kann. Die Korrelation des Aceton-, CO - und H_2 -Signals (im mittleren Temperaturbereich) bei der Umsetzung des In_2O_3 mit EtOH/syn Luft lässt sich über Gl. 6-3 [Ben09] erklären. Gemäß Gl. 6-4 [Ben09] kann sich der Diethylether entwickeln, und das 2-Methyl-1-Propen (Isobuten) kann aus dem Aceton gemäß Gl. 6-5 [Sun11] hervorgehen, worauf im Fall der Umsetzung des In_2O_3 mit EtOH/N_2 der kleine Einbruch des Aceton-Signals beim maximalen Isobuten-Signal bei $\sim 410^\circ\text{C}$ hindeutet (siehe Abb. 6-11). Durch die thermische Zersetzung des Isobutens zu Propadien und dessen anschließender Isomerisierung kann das Propin entstehen [Dag98]. Für die Bildung des CO_2 , CO und CH_4 existieren mehrere Möglichkeiten (z.B. Gl. 2-23 bis 2-25, Gl. 6-1 bis 6-3, Gl. 6-5, Gl. 6-6 bis 6-7 [Ben09]). Ab $\sim 360^\circ\text{C}$ kann das Ethanol auch direkt zu H_2O und CO_2 bzw. CO verbrennen (vgl. Tab. 6-2).





6.1.3.2 Umsatzmessung am In_2O_3 -Gassensor

Simultan zu den Messungen in Abb. 6-3 und 6-5 wurden FTIR-Messungen von den Gasprodukten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit 250 ppm Ethanol aufgenommen (Anhang A.1 Abb. A-8). Die Spektren wurden auf die bei der Reaktion im Rohrofenaufbau gefundenen Gasprodukte hin untersucht, wobei im CH -Bandenbereich der Ethanolbeitrag abgezogen wurde (Abb. 6-13), weil die Konzentration der Gasprodukte geringer war als die des Ethanols. Zusätzlich wurden die Gasprodukte der Sensorreaktion auch mittels Massenspektrometrie untersucht (siehe Anhang A.1 Abb. A-9), wobei die Änderungen minimal waren. Anhand der Messung in EtOH/N_2 ist erkennbar, dass geringe Undichtigkeiten bei der Teflongaszelle vorhanden waren, da das Sauerstoff- (m/z : 32) und Argon-Signal (m/z : 40) verrauscht waren. Um den Einfluss des Sensorsubstrats zu untersuchen, wurde die EtOH -Umsetzung am leeren (unbeschichteten) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat in Abhängigkeit der Temperatur mit FTIR-Spektroskopie vermessen (Anhang A.1 Abb. A-8). Zur Unterscheidung des Al_2O_3 - und Pt -Einflusses wurden die Gasprodukte der Reaktion des Ethanols mit einem leeren Al_2O_3 -Rohr in Abhängigkeit der Temperatur im Rohrofenaufbau analysiert.

Die Auswertung der Spektren ist in Abb. 6-13 dargestellt. Da das Ethanolgas im Fall des Rohrofenaufbaus einen längeren Weg durch das Indiumoxid zurücklegt, wohingegen es beim Sensor nur über die kleine Oberfläche geleitet wird, ist die Wahrscheinlichkeit für Folgeprodukte bei der Sensorreaktion geringer, so dass sich die Produktverhältnisse unterscheiden oder bestimmte Gasprodukte nicht auftreten. Bei der Reaktion des In_2O_3 -Sensors mit dem Ethanol wurden folgende Produkte gefunden: Acetaldehyd, Aceton, Ethen, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan (bei 492°C (nicht gezeigt)), Wasser und Wasserstoff. Weitere Produkte wie Diethylether, 2-Methyl-1-Propen und Propin, die bei der Umsetzung im Rohrofenaufbau gefunden wurden, konnten nicht nachgewiesen werden, weil entweder ihre Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze lag oder sie nur beim Rohrofenaufbau als Folgeprodukt entstanden sind. Die Umsetzung am unbeschichteten Substrat und dem leeren Al_2O_3 -Rohr führte neben Kohlenstoffdioxid und Wasser selektiv zu Acetaldehyd und Spuren von Kohlenstoffmonoxid.

Beim Vergleich des Temperaturverlaufs der Produkte aus Abb. 6-11 (Rohrofenaufbau) und Abb. 6-13 (Sensoraufbau) sind Unterschiede vorhanden, die auf die Messanordnung zurückgeführt werden. Dazu kommen noch die Auswertefehler, die von den geringen Produktkonzentrationen (im Bereich des Mindestfehlers) der Sensorreaktion stammen. Temperaturschwankungen bzw. Inhomogenitäten sind ebenfalls nicht ausgeschlossen. Das CO_2 - und H_2O -Signal war stark von Luft-Spuren im Leitungssystem abhängig, so dass deren Temperaturverlauf so verschoben wurde, dass der geringste Wert im Bereich von null ppm lag. Bei der Umsetzung des In_2O_3 -Sensors mit EtOH/N_2 tritt das Kohlendioxid erst ab 300°C auf statt ab 250°C , wohingegen das Kohlenmonoxid schon bei 300°C auftaucht anstatt bei 350°C . Die Korrelation zwischen Wasser und Ethen (wie in Abb. 6-11 (In_2O_3 mit EtOH/N_2)) ist bei der Sensorreaktion aufgrund der geringen Umsetzung nicht ersichtlich. Im Gegensatz zur Reaktion im Rohrofenaufbau steigt das Acetaldehyd ab $\sim 150^\circ\text{C}$ bis zum Sättigungsbereich kontinuierlich an, während es bei der Reaktion des In_2O_3 im Quarzrohr ab $\sim 300^\circ\text{C}$ wieder sinkt, da Folgereaktionen auftraten. Außerdem können bei der Sensorreaktion im hohen Temperaturbereich Acetaldehyd-Beiträge von der Umsetzung des Ethanols am Sensorsubstrat nicht ausgeschlossen werden. Das Aceton und CO entsteht bei der Sensorreaktion gemäß Gl. 6-3.

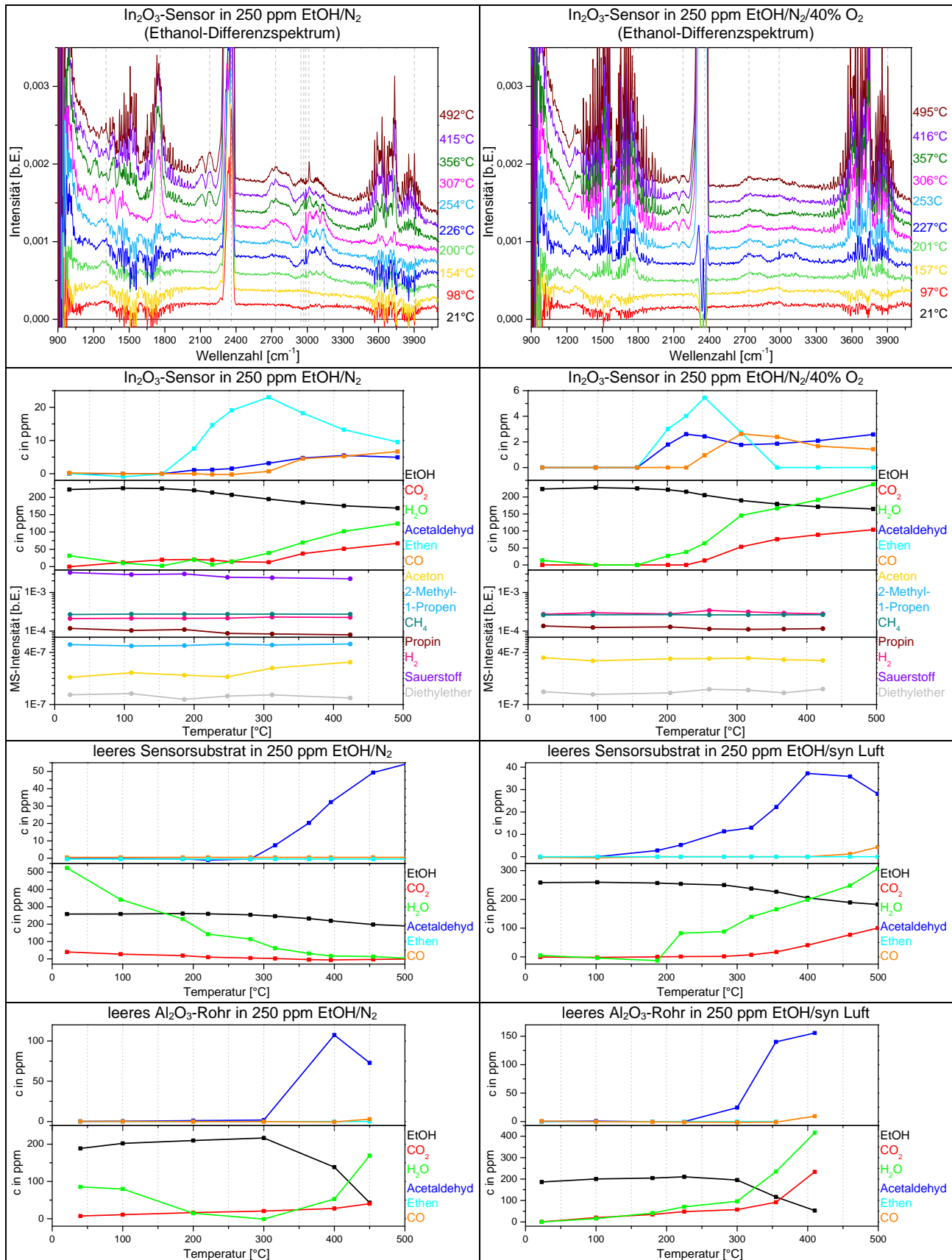


Abbildung 6-13: Umsetzung des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol in Abhängigkeit der Temperatur und des Trärgases (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Originalmessdaten in Abb. A-8 (FTIR) und Abb. A-9 (MS); simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-3 und Abb. 6-5).

Bei der Umsetzung in EtOH/N₂/O₂ treten ebenfalls Unterschiede zwischen der Reaktion im Rohrofen und der des Sensors auf: Das Acetaldehyd wird in beiden Fällen bei ~240°C maximal, sinkt allerdings aufgrund von Folgereaktionen im Fall des Rohrofenaufbaus wieder bei ~300°C auf null. Bei der Sensorreaktion bleibt das Acetaldehyd auch bei höheren Temperaturen in etwa konstant, weshalb kein Aceton nachgewiesen werden konnte. Im hohen Temperaturbereich können ebenfalls Beiträge zum Acetaldehyd- und CO-Signal von der Umsetzung am Sensorsubstrat nicht ausgeschlossen werden. Im Vergleich zum Rohrofenaufbau tritt das Ethen bei der Sensorreaktion bei niedrigeren Temperaturen auf und das Kohlenmonoxid bei höheren. Allerdings lagen die Produkte Acetaldehyd, Ethen und CO alle unterhalb oder im Bereich des angenommenen Mindestfehlers von ~5 ppm. Dennoch wird aus dem Vergleich der Messung mit dem Rohrofen- und Sensoraufbau offensichtlich, dass im Gegensatz zur Sensorreaktion die Umsetzung von In₂O₃ im Quarzrohr zu Folgereaktionen (Gl. 6-1, 6-2, 6-4, 6-5) führt, die im Fall des Gassensors wie erwartet ausgeschlossen oder vernachlässigt werden können. Demnach reduzieren sich die für die Sensorumsetzung wichtigen Reaktionen auf die Gleichungen in Kap. 2.6 und Gl. 6-3 bzw. 6-6 bis 6-7.

Ein Einfluss der Platinschicht auf die Ethanol-Reaktion konnte durch den Vergleich der Ethanol-Umsetzung am unbeschichteten Sensorsubstrat und einem leeren Al₂O₃-Rohr nicht nachgewiesen werden. Außerdem verläuft die Umsetzung von Ethanol an Al₂O₃ gemäß Literatur [Cor96] selektiv als Dehydratisierung. Im Experiment wurde allerdings eine Selektivität zu Acetaldehyd beobachtet. Die Umkehr der Produktselektivität könnte an der Temperaturbehandlung des Werkstoffs (maximale Betriebstemperatur 1750°C; Technische Keramik Frömmen GmbH) liegen, die die Anzahl der sauren und basischen Zentren des Al₂O₃ verändert [Wang99].

6.1.4 Korrelation von Sensorik, Sensormaterial, Adsorbaten und Gasprodukten

Um den Ursprung des elektrischen Sensorverhaltens zu finden, wurde nach Korrelationen der simultan gemessenen Gassensorik, der Änderungen des In₂O₃-Sensormaterials, der Adsorbate und der Gasprodukte gesucht. Dazu wurden neben den temperaturabhängigen und den Sauerstoff-konzentrationsabhängigen Messungen auch Zyklisierungen (z.B. N₂, EtOH/N₂, N₂; syn Luft, EtOH/syn Luft, syn Luft) in Betracht gezogen. Zusätzlich wurde versucht das Ausmaß der gefundenen Korrelationen auf die Gassensorik abzuschätzen, indem *operando* Messungen der Umsetzung des In₂O₃-Gassensors mit Referenzsubstanzen durchgeführt wurden.

6.1.4.1 Einfluss von Sauerstoff

Um den Sauerstoffeinfluss auf das Ethanol-Gassensorikverhalten des Indiumoxids zu studieren, wurden die Sauerstoff-konzentrationsabhängigen Raman-Messdaten des In₂O₃-Gassensors (in 250 ppm Ethanol bei 195°C) aus Abb. 6-6 mit dem simultan aufgenommenen Widerstand in Abb. 6-14 verglichen. Dazu wurden die Raman-Intensitäten der repräsentativen Banden der relevanten Spezies bestimmt (siehe Tab. 6-3) und zusammen mit dem elektrischen Sensorwiderstand (aus dem Gleichgewichtszustand) gegen die Sauerstoffkonzentration aufgetragen, um nach Korrelationen zu suchen. Da die Konzentration der Gasprodukte der Sensorreaktion bei 195°C zu gering war, wurden die Gasprodukte in einem separaten Experiment an einer In₂O₃-Pulverprobe analysiert (siehe Abb. 6-12 bzw. 6-14 oben). Bei der Bestimmung der Gasproduktkonzentrationen konnte eine Zunahme der Wasser-, Kohlendioxid- und Acetaldehyd-Menge mit steigendem O₂-Gehalt beobachtet werden. Analog dazu sank die Ethanolkonzentration. Ethen war nur in kleiner Konzentra-

tion bei geringen Sauerstoffmengen ($< 20\% \text{ O}_2$) detektierbar. Der reduzierte In_2O_3 -Zustand war ohne O_2 maximal und sank nur noch minimal bei höheren Sauerstoffkonzentrationen ($> 30\% \text{ O}_2$), dennoch konnte selbst bei der höchsten Sauerstoffkonzentration ($74\% \text{ O}_2$) ein reduzierter Zustand beobachtet werden. Im Fall der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Indiumoxids konnte kein Einfluss der Sauerstoffkonzentration nachgewiesen werden. Aufgrund der Überlagerung mit den Signalen des adsorbierten Ethanols erwies sich die Analyse des Acetat- und „Formiat“-Anteils anhand der C-H-Banden als schwierig. Die Auswertung des Acetat- und „Formiat“-Anteils über die Raman-Signale bei 937 cm^{-1} (Acetat; $\nu(\text{C-C})$) und 1374 cm^{-1} („Formiat“; $\delta(\text{C-H})$) war wegen ihrer geringen Intensität sehr fehlerbehaftet (vgl. Signal-zu-Rausch-Verhältnis in Abb. 6-6). Dennoch lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit ein ähnlicher Verlauf der Banden bei 937 und 2938 cm^{-1} bzw. bei 1374 und 2872 cm^{-1} feststellen, was als Abnahme des Acetatanteils und Zunahme des „Formiat“-Anteils mit steigender O_2 -Konzentration interpretiert wird. Wie erwartet, konnte für den elektrischen Widerstand eine kontinuierliche Zunahme mit steigender Sauerstoffkonzentration beobachtet werden.

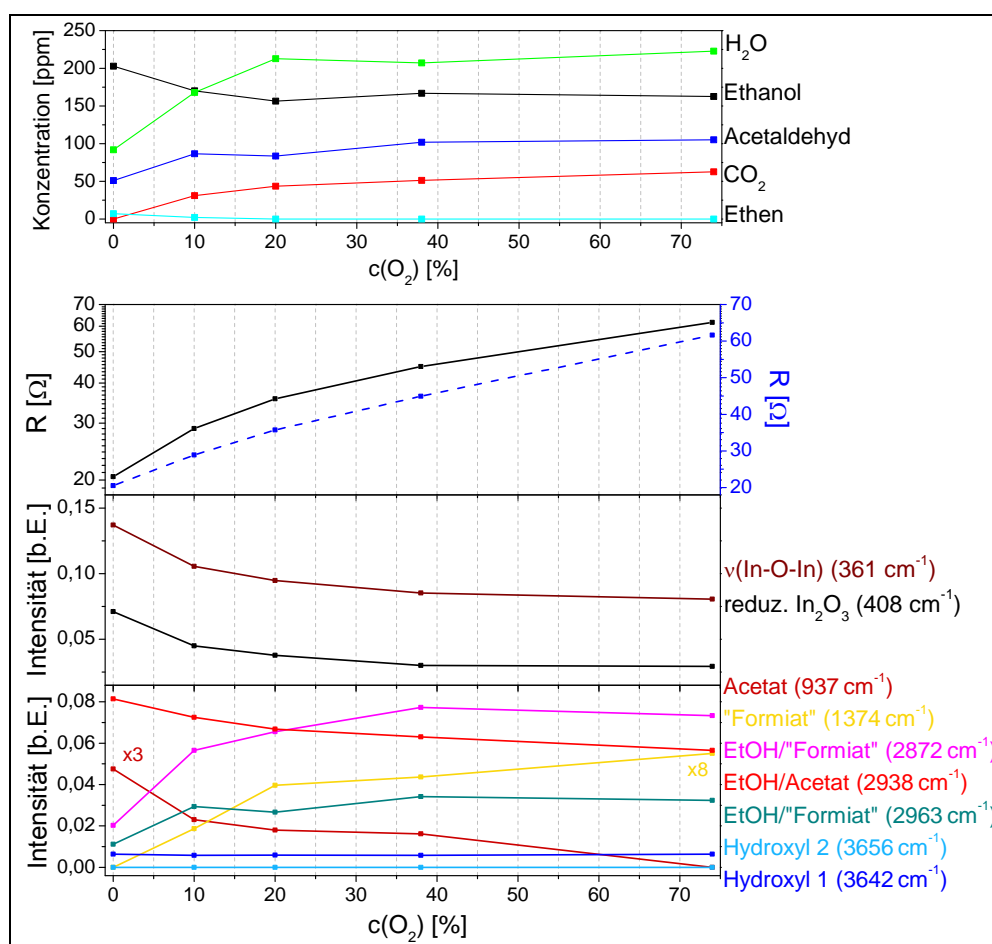


Abbildung 6-14: Oben: Analyse der Gasphasenmessdaten aus Abb. 6-12. Unten: Vergleich der *in situ* Raman-Messdaten aus Abb. 6-6 mit dem simultan aufgenommenen elektrischen Widerstand des In_2O_3 -Gassensors in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration bei gleicher Ethanol-Konzentration ($T = 195^\circ\text{C}$; $c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; Gasfluss: $40 \text{ ml}_\text{n}/\text{min}$).

Bevor nach einem Bezug zwischen den spektroskopischen Signalen und dem Widerstandsverhalten gesucht werden kann, sollten die chemischen Prozesse bekannt sein. Obwohl es sich um verschiedene Messanordnungen und getrennte Experimente handelte, werden nachfolgend die *in situ* Raman-Signale des Sensors und die FTIR-Gasphasensignale der Pulverumsetzung miteinander verglichen, da der daraus abgeleitete Mechanismus konsistent mit den weiteren *operando* Messungen (siehe nachfolgende Kapitel) war. Zu diesem

Zweck wird versucht die beobachteten Adsorbate (Acetat, „Formiat“, adsorbiertes Ethanol) mit den detektierten Gasprodukten in Verbindung zu bringen: Sowohl das Acetat als auch das Ethen nehmen mit zunehmendem Sauerstoffanteil ab, während das „Formiat“- H_2O -, CO_2 - und Acetaldehyd-Signal ansteigt. Zwischen dem Ethen und Acetat könnte nur bis 20% O_2 eine Korrelation aufgestellt werden, da danach im Gegensatz zum Acetat kein Ethen mehr detektiert wurde. Im Fall des Acetaldehyds kann keine Korrelation mit dem „Formiat“ aufgestellt werden, da das Acetaldehyd im Gegensatz zum „Formiat“ auch schon bei 0% O_2 deutlich messbar war. Demnach muss sowohl das Ethen als auch das Acetaldehyd aus einem anderen Adsorbat entstehen, wobei nur noch das adsorbierte Ethanol bzw. Ethoxy in Frage kommt. Hingegen kann eine Korrelation zwischen dem CO_2 - und dem „Formiat“-Signal beobachtet werden, da beide bei 0% O_2 nicht detektierbar waren und mit steigendem O_2 -Anteil kontinuierlich zunahmen. Die Hydroxylgruppen auf der In_2O_3 -Oberfläche scheinen zwar unabhängig vom O_2 -Anteil zu sein, sind aber in Anwesenheit von Ethanol in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden, sobald Acetat bzw. „Formiat“ detektiert wird (vgl. Abb. 6-5 bzw. Kap. 6.1.4.2 bzw. Kap. 6.1.4.3).

Tabelle 6-3: Charakteristische Wellenzahlen der Raman-Banden der relevanten Spezies für die *in situ* Experimente.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung	Zuordnung
361	$\nu(\text{In-O-In})$	In-O-In-Streckschwingung [Yin09]
408		reduziertes In_2O_3 [Bie10]
937	$\nu(\text{C-C})$	Acetat [selbstgemessen; Abb. 6-7]
1374	$\delta(\text{C-H})$	„Formiat“ [Sch07]
1550	G-Bande	Kohlenstoff [Gra03]
2872	$\nu(\text{C-H})$	„Formiat“ [Sch07], adsorbiertes Ethanol [Zha96]
2938	$\nu(\text{C-H})$	Acetat [Yan05], adsorbiertes Ethanol [Zha96]
2963	$\nu(\text{C-H})$	„Formiat“ [selbstgemessen], adsorbiertes Ethanol [Zha96]
3642	$\nu(\text{O-H})$	verbrückende Hydroxylgruppe [Kha04]
3656	$\nu(\text{O-H})$	verbrückende Hydroxylgruppe [Kha04]

Als mechanistische Erklärung (vgl. Abb. 6-18) für die Korrelationen wird in Übereinstimmung mit der Literatur (siehe Kap. 2.6) Folgendes vorgeschlagen: Das Ethanol adsorbiert auf der In_2O_3 -Oberfläche und dissoziiert zur **Ethoxy**-Spezies. Anschließend kann es durch Dehydratisierung zu **Ethen** und Wasser reagieren (Abb. 2-16). Alternativ kann das Ethoxy entweder durch Dehydrierung zu **Acetaldehyd** und Wasserstoff (vgl. Abb. 2-15 und 2-16) oder durch oxidative Dehydrierung zu Acetaldehyd und Wasser (Gl. 2-27) umgesetzt werden, da der während der Reaktion freiwerdende Wasserstoff mit Wasserstoffatomen, Sauerstoffatomen oder Hydroxylgruppen zu gasförmigem Wasserstoff, Oberflächen-Hydroxylgruppen oder Wasser kombinieren kann. Das Acetaldehyd kann vor der Desorption auch von den Oberflächen-**Hydroxylgruppen** angegriffen werden, so dass **Acetat** entsteht (vgl. Abb. 2-15).

Für die **Formiat**-Bildung kommen verschiedene Reaktionswege in Frage, da dieses sowohl aus dem Acetat als auch über eine andere Zwischenstufe aus dem Ethoxy entstehen könnte. In der Literatur existieren verschiedene Mechanismen für die Formiat-Bildung auf Oxidoberflächen: In Kap. 2.6.1 wurde bereits der von Kohl vorgeschlagene Mechanismus für den Acetatabbau zu Formiat über die Abspaltung von Methan beschrieben (siehe Gl. 2-23) [Koh89]. Allerdings wurde bei 195°C kein Methan in der Gasphase nachgewiesen. Sault und Madix postulierten die Umwandlung von Acetat zu Formiat über ein Glykolat-Intermediat. Dabei wird das Acetat mehrmals von koadsorbiertem Sauerstoff angegriffen, wodurch über das Glykolat

CO₂ und H₂CO₂ (adsorbiertes Methylenglykol) entsteht. Das H₂CO₂ kann sich dann zu Formiat zersetzen [Sau86]. Weder das Glykolat noch das Methylenglykol konnten bei der Ethanolumsetzung in den *in situ* Raman-Spektren nachgewiesen werden (vgl. Kap. 6.1.2). Allerdings wurde bei der Umsetzung des In₂O₃-Sensors mit Acetaldehyd in synthetischer Luft (vgl. Abb. 6-7 links oder Anhang A.1 Abb. A-12) eine schwache Bande bei 2855 cm⁻¹ beobachtet, die auf eine Formiat-ähnliche Spezies hindeuten könnte, so dass in Anwesenheit von Sauerstoff ein Abbau des Acetats zu Formiat stattfinden könnte. Dennoch ist im Vergleich zur Reaktion des In₂O₃ mit Ethanol/syn Luft die „Formiat“-Bande wesentlich schwächer und leicht verschoben, so dass noch ein anderer mechanistischer Ursprung für die Bande existieren muss. Eine Möglichkeit ist die Formiat-Bildung aus Ethoxy, die von Bhattacharyya *et al.* vorgeschlagen wurde. Danach kann das Ethoxy zum Acetaldehyd oder dessen Enol-Tautomer umgesetzt werden. Das Acetaldehyd reagiert zum Acetat, während das Enol über ein Diol-Intermediat (Ethylenglykol, Ethendiol) zum Formiat transformiert wird (siehe Abb. 6-15). Sowohl das Acetat als auch das Formiat werden zum CO₂ abgebaut [Bha09]. In den *in situ* Raman-Spektren konnte allerdings kein Diol nachgewiesen werden (vgl. Ethylenglykol in Abb. 6-7 rechts). Eine weitere Möglichkeit für die Formiat-Bildung auf Indiumoxidoberflächen durch die Reaktion mit CO₂ und H₂ wurde von Ye *et al.* vorgeschlagen. Danach adsorbiert Wasserstoff an Indiumzentren und hydriert das koadsorbierte CO₂ zu Formiat [Ye12]. Gemäß Abb. 6-11 und 6-14 entsteht bei der Umsetzung von In₂O₃ mit Ethanol bei 195°C Wasserstoff und CO₂, was nach dem beschriebenen Mechanismus am In₂O₃ zu Formiat reagieren könnte. Allerdings wurden keine Indiumhydridbanden (charakteristische IR-Banden: 1150, 1350, 1660 cm⁻¹ [Rag02]) gefunden, und bei der Umsetzung des In₂O₃-Sensors mit CO₂ wurden keine Formiatbanden detektiert (vgl. Kap. 6.2.2).

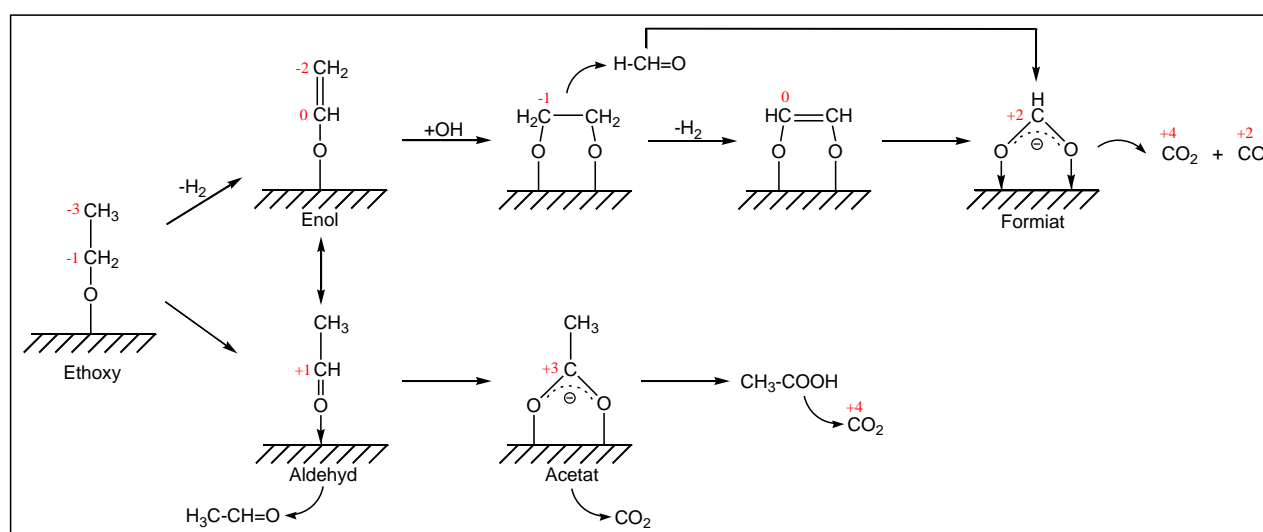


Abbildung 6-15: Vorgeschlagener Mechanismus des Ethoxy-Abbaus zu CO₂ über Acetat bzw. Formiat (rot: Oxidationsstufen des Kohlenstoffatoms). „Reprinted (adapted) with permission from [Bha09]. Copyright © 2009 American Chemical Society; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.

Für die CO₂-Entstehung existieren ebenfalls verschiedene Mechanismen, da es als höchstes Oxidationsprodukt sowohl aus dem Ethoxy, dem „Formiat“ als auch aus dem Acetat hervorgehen könnte. Bei 195°C kann CO₂ als Verbrennungsprodukt ausgeschlossen werden, da mit Ausnahme des Acetaldehyds (185°C) alle anderen Gase bei höheren Temperaturen verbrennen (vgl. Tab. 6-2). Demnach kann das CO₂ nur über den allgemeinen Oxidationsprozess (Alkohol → Aldehyd → Carbonsäure → CO₂) entstehen, weshalb der CO₂-Anteil zusammen mit der Sauerstoffkonzentration zunimmt. In Abb. 6-15 ist der Oxidationsprozess des Ethoxy über das Acetat bzw. Formiat bis hin zum CO₂ dargestellt (vgl. auch Gl. 2-24).

Es existieren also verschiedene Umsetzungsmöglichkeiten für die Ethoxygruppe, die von den Oberflächenspezies des In_2O_3 abhängig sind. Wie in Abb. 6-19 gezeigt wird, korreliert die Bildung des Acetats mit der Abnahme der Konzentration der Hydroxylgruppen auf der Indiumoxidoberfläche. Da offensichtlich mit zunehmendem Sauerstoffanteil der Acetat-Abbau begünstigt oder die Acetatbildung verhindert wird, erhöht sich der Ethanol-Umsatz, was auch eine Zunahme der Acetaldehyd-Konzentration zur Folge hat, da durch den Acetat-Abbau wieder freie Reaktionsplätze auf der In_2O_3 -Oberfläche zur Verfügung stehen, die erneut mit dem Ethanol reagieren können. Dagegen hängt die Acetaldehyd- und Ethen-Selektivität gemäß Kap. 2.6.1 von den Säure-Base-Eigenschaften der Metalloxydoberfläche ab, wobei Metallionen und Hydroxylgruppen als saure Zentren dienen, wohingegen Sauerstoffionen als basische Zentren fungieren [Shin99]. Die Ethen-Selektivität ist bei sauren Oxiden begünstigt. Mit zunehmender O_2 -Konzentration steigt die Wahrscheinlichkeit von Sauerstoffionen auf der Oxidoberfläche, die die Acetaldehyd-Selektivität begünstigen, so dass der Ethen-Anteil mit steigender O_2 -Menge sinkt. Auch die Acetat-Selektivität wird durch starke Lewis-saure Zentren begünstigt, da diese die Bindung von stärkeren Nukleophilen erleichtern und das Acetat ein stärkeres Nukleophil ist als das Enol oder Aldehyd [Bha09].

Das In_2O_3 wird im Zuge der Redoxreaktionen reduziert. Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration kann es aber entgegen der kontinuierlichen Reduktion reoxidiert werden oder die Reduktion kann zunehmend verhindert werden. Wie in Kap. 6.1.2.3 erwähnt, wird das Indiumoxid an der Oberfläche nur schwach reduziert. Nahe der Oberfläche erfolgt eine starke Reduktion und die tiefe Bulkregion wird nicht reduziert. Die Reduktion des In_2O_3 bedeutet entweder eine Reduktion der Indiumkationen und/oder den Verlust an Sauerstoff, der zur Ausbildung von Sauerstofffehlstellen führt. Gemäß Kap. 2.5.2 wurde in der Literatur unter reduzierenden Bedingungen sowohl von positiv geladenen Sauerstofffehlstellen [Ago09] als auch von reduziertem Indium (In^+ , In^{2+} [Iva00]; In^+ , In^0 [Bie10]) berichtet, wobei sich die Reduktion bei niedrigen Temperaturen auf die Oberfläche oder oberflächen-nahen Regionen konzentriert, während sie bei hohen Temperaturen weiter in Richtung Volumenanteil vordringt. Wenn der Gittersauerstoff durch die Redoxreaktion entfernt wird, werden die Indiumionen für die Elektroneutralität partiell reduziert und die Elektronen in den Sauerstofffehlstellen stabilisiert. Außerdem dienen partiell reduzierte Ionen als Adsorptionszentren für die Gasmoleküle [Iva00].

Das Verhalten des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration lässt sich gemäß Kap. 2.2 entweder auf den Ionosorptionsmechanismus oder den Reduktions-Reoxidationsmechanismus zurückführen. Bei der Ionosorption eines adsorbierten Gasmoleküls erfolgt ein Ladungstransfer zwischen dem Molekül und der Oberfläche, so dass die ionosorbierte Spezies einen Elektronenakzeptor oder -donator darstellt. Dies führt zur Fest- oder Freisetzung von Elektronen und damit zur Änderung des elektrischen Oberflächenpotenzials bzw. einer Bandverbiegung an der Oberfläche. Der Ausgangszustand der In_2O_3 -Oberfläche weist Hydroxylgruppen auf, die trotz ihres negativen induktiven Effekts in der Literatur [Vla95] als Elektronendonatoren beschrieben wurden. Anionische Sauerstoffspezies auf der Oberfläche wurden zwar nicht nachgewiesen, können aber dennoch nicht ausgeschlossen werden. Diese wirken als Elektronenakzeptoren. Bei der Ethanol-Reaktion dissoziiert adsorbiertes Ethanol (Elektronendonator wenn über sein Sauerstoffatom an Kation gebunden [Koh89]) zu Ethoxy (Akzeptor [Koh89]) und Wasserstoff (Donator [Koh89]). Anschließend findet eine Ionosorption des Ethoxy zu Acetat- bzw. „Formiat“ statt, welche ebenfalls als Elektronenakzeptoren [Koh89] angesehen werden. Der Abbau der Adsorbate zu CO_2 verbraucht das Sauerstoffatom der ursprünglichen Hydroxylgruppe, so dass eine Sauerstofffehlstelle entsteht, die als Elektronendonator fungieren kann. Gemäß dem Ionosorptionsmodell bewirken Elektronenakzeptoren eine Bandverbie-

gung nach oben und somit eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit, wohingegen Elektronendonatoren eine Bandverbiegung nach unten und somit eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit verursachen. Die Sensorik des In_2O_3 zeigte eine drastische Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit bei Ethanol-Zufuhr. Kohl begründet die Ethanol-Sensorik an SnO_2 durch die Donatorwirkung des adsorbierten molekularen Ethanols, des durch die Dissoziation entstandenen adsorbierten Wasserstoffs und die durch den Adsorbat-Abbau verbleibenden Sauerstofffehlstellen [Koh89]. Die beobachteten Elektronenakzeptoren werden dabei nicht berücksichtigt. Da die elektrische Leitfähigkeit durch das Ethanol steigt, müsste sich das Donator-Akzeptor-Verhältnis auf der Indiumoxidoberfläche während der Ethanol-Reaktion zu Gunsten der Donatoren verändern, um das Widerstandsverhalten zu erklären. Demnach steigt also entweder die Konzentration der Elektronendonatoren oder die neuen adsorbierten Spezies wirken als stärkere Elektronendonatoren als die Hydroxylgruppen, die vor der Reaktion auf der Oberfläche detektiert wurden. Ansonsten lässt sich das Gas-sensorverhalten nicht alleine durch das Ionosorptionsmodell erklären.

Beim Reduktions-Reoxidationsmechanismus ändert sich die Sauerstoffstöchiometrie des Metalloxids. Wenn Sauerstofffehlstellen generiert werden, können diese durch Ionisierung als Elektronendonator dienen, so dass die elektrische Leitfähigkeit steigt. Hingegen sinkt die Leitfähigkeit, wenn sich die Konzentration der Sauerstofffehlstellen durch den Einbau von Sauerstoff verringert (vgl. Gl. 2-5). Wie in Kap. 2.5.2.3 erläutert wurde, sind die vorherrschenden Defekte im In_2O_3 unter reduzierenden Bedingungen positiv geladene Sauerstofffehlstellen, die schon ab $\sim 130^\circ\text{C}$ sehr mobil werden und als flache Elektronendonatoren dienen können [Ago09, Ago10]. Mittels Raman-Spektroskopie wurde ein reduzierter In_2O_3 -Zustand nahe der Oberfläche nachgewiesen, der mit zunehmender Sauerstoffkonzentration geringer wurde, was auf die Variation der Sauerstofffehlstellenkonzentration hindeutet.

Letztendlich ist das Sensorverhalten eine Folge der ablaufenden Redoxreaktionen, in die sowohl Ionosorptionsprozesse, Elektronendonatoren/-akzeptoren als auch Variationen der Sauerstofffehlstellenkonzentration verwickelt sind. Das Ethanol wird durch das In_2O_3 über verschiedene Reaktionswege oxidiert (vgl. Abb. 6-18). Neben der korrespondierenden Reduktion des Indiumoxids kann auch der Wasserstoff im Ethanol zu molekularem Wasserstoff reduziert werden.

6.1.4.2 Einfluss von Sauerstoff und Temperatur

Da nicht nur der Sauerstoffeinfluss bei 195°C von Interesse war, wurden in Abb. 6-16 und 6-17 die simultan aufgenommenen Raman-, FTIR- und Widerstandsmessungen (aus Abb. 6-3, 6-4, 6-5, 6-13) des In_2O_3 -Gas-sensors in Abhängigkeit der Temperatur und Gasphasenzusammensetzung (Stickstoff, synthetische Luft, 250 ppm Ethanol/Stickstoff, 250 ppm Ethanol/Stickstoff/40% Sauerstoff) verglichen. Die Auswertung der Raman-Intensitäten der relevanten Spezies erfolgte analog zu oben. Um Korrelationen zu finden, wurden die Raman-Intensitäten zusammen mit den Mengen der Gasprodukte und dem Sensorwiderstand bzw. der Sensor-Empfindlichkeit gegen die Temperatur aufgetragen. Der Temperaturverlauf der Raman-Banden sollte dabei kritisch betrachtet werden, da die Raman-Intensität temperaturabhängig sein kann. Für die Intensität der Phononenbanden ist bekannt, dass eine Temperaturabhängigkeit besteht, die sich aus der thermischen Besetzungszahl ergibt [Kuz09]. Deshalb wurden nur Intensitäten verglichen, die im selben Temperaturbereich ($\pm 20^\circ\text{C}$) aufgenommen wurden.

Abb. 6-16 zeigt den Temperaturverlauf der relevanten Raman-Signale in der Trägergas-Atmosphäre und dient als Referenz zu Abb. 6-17. Im Gegensatz zu Abb. 6-14 wurde bei den temperaturabhängigen Messungen auch adsorbierter Kohlenstoff auf der Indiumoxidoberfläche und noch weitere Gasprodukte (wie z.B.

Kohlenmonoxid, Aceton) detektiert. Die Korrelationen aus Abb. 6-14 zwischen den Gasprodukten und Adsorbaten konnten nicht beobachtet werden, da die Ethanol-Umsetzungsrate im Gegensatz zur Raman-Intensität mit der Temperatur ansteigt. Zwischen den Gasprodukten und dem elektrischen Widerstand bzw. der Empfindlichkeit S ist kein direkter Zusammenhang offensichtlich. Jedoch ist auffällig, dass die Empfindlichkeit sinkt sobald die Ethanol-Umsetzung merklich zunimmt. Des Weiteren wurde in Kap. 6.1.3 gezeigt, dass die Gasproduktmengen bei der Gassensorreaktion sehr fehlerbehaftet sind, da die Konzentrationen im Bereich der Detektionsgrenze liegen und die Ethanol-Umsetzung am Sensorsubstrat bei hohen Temperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) das Acetaldehyd-, Kohlendioxid- und Wasser-Signal der In_2O_3 -Sensorreaktion verfälschen kann. In Abb. 6-17 ist deshalb auch die Differenz des Temperaturverlaufs der entstandenen CO_2 -Menge der Ethanol-Umsetzung am In_2O_3 -Sensor und dem unbeschichteten Sensorsubstrat (aus Abb. 6-13) dargestellt. Bei hohen Temperaturen ($> 400^\circ\text{C}$) führt die Umsetzung des Ethanols am Al_2O_3 -Substrat außerdem aus Sicht des In_2O_3 -Sensors zu einer geringeren resultierenden Ethanol-Konzentration, was sich auf die Sensorempfindlichkeit auswirkt. Ferner ist noch erwähnenswert, dass in $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ der Widerstand ab $\sim 250^\circ\text{C}$ zusammen mit dem CO_2 - und H_2O -Signal wieder ansteigt.

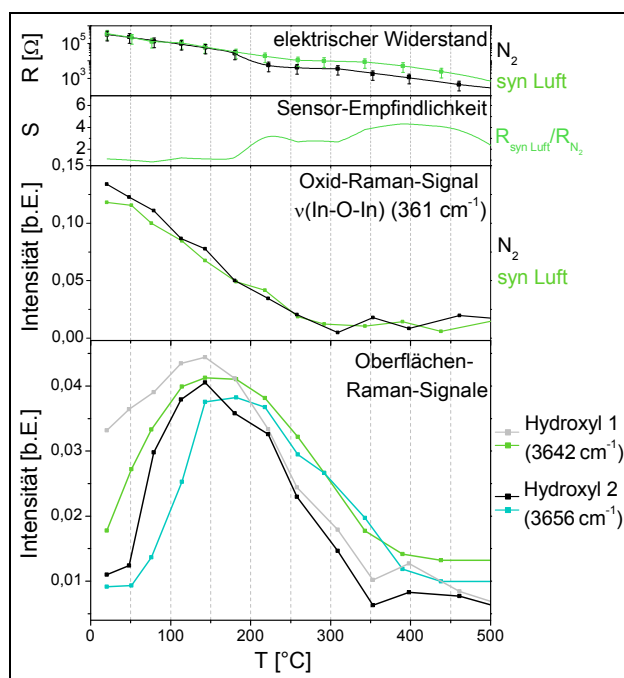


Abbildung 6-16: Vergleich der *in situ* Messdaten aus Abb. 6-3 bzw. 6-4 und Abb. 6-5 für das Temperaturverhalten des In_2O_3 -Gassensors in Stickstoff und synthetischer Luft (grün: synthetische Luft; schwarz/grau: Stickstoff; Raman-Intensitäten bezogen auf Intensität der Bande 307 cm^{-1}).

Das Verhältnis der Raman-Intensitäten der relevanten Spezies zum elektrischen Widerstand ist zwar aufgrund der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit schwierig, aber weniger fehleranfällig, da direkt das In_2O_3 -Sensormaterial während der Ethanol-Sensorik vermessen wurde und keine bedeutenden Signal-Beiträge des Al_2O_3 -Substrats nachgewiesen wurden. Anhand der Raman-Banden bei 408 cm^{-1} und 361 cm^{-1} wurde der reduzierte Zustand des Indiumoxids aufgezeigt, wobei die Intensitätsdifferenz der Bande 361 cm^{-1} ($\nu(\text{In-O-In})$ korrigiert (= Differenz des Signals $\nu(\text{In-O-In})$ (361 cm^{-1}) aus Abb. 6-17 und 6-16)) aussagekräftiger ist, da sie die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. Der reduzierte Zustand ist in Anwesenheit von Sauerstoff über den kompletten Temperaturbereich geringer. Im Gegensatz zu EtOH/N_2 waren in $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ab $\sim 250^\circ\text{C}$ keine reduzierten In_2O_3 -Signale mehr nachweisbar. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch darüber in Anwesenheit von $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ein schwächerer reduzierter Zustand existieren kann, da

Bielz *et al.* die Raman-Signale strukturellen Änderungen zuordneten, die erst detektierbar sind, wenn der Reduktionsgrad des In_2O_3 einen bestimmten Anteil übersteigt [Bie10]. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass die mit der Temperatur zunehmende Wasserkonzentration bei hohen Temperaturen eine partielle Reoxidation des In_2O_3 bewirkt. Denn Bielz *et al.* zeigten, dass reduziertes Indiumoxid oberhalb von $\sim 230^\circ\text{C}$ durch Wasser partiell reoxidiert werden kann. Gemäß dem Verlauf der Raman-Signale könnte ein Zusammenhang zwischen dem reduzierten Zustand des Indiumoxids und dessen elektrischen Widerstand bzw. der Ethanol-Empfindlichkeit bestehen. Allerdings wurde der reduzierte Zustand auch in schwächerer Form bei Raumtemperatur nachgewiesen, wohingegen die Ethanol-Empfindlichkeit des In_2O_3 -Gassensors bei Raumtemperatur sehr gering ist. Demnach könnte die In_2O_3 -Reduktion auch nur eine Folge der Gasadsorption sein und sich nicht auf die Gassensorik auswirken. Oder es erfolgt erst ein Einfluss auf den Widerstand ab einem bestimmten Reduktionsgrad. Denkbar wäre auch, dass sich der reduzierte Zustand je nach Temperatur unterschiedlich auf das Sensorverhalten auswirkt. Dies ist sehr wahrscheinlich, da auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht linear verläuft (vgl. Gl. 2-4 oder Abb. 6-3 (logarithmische Skalierung)).

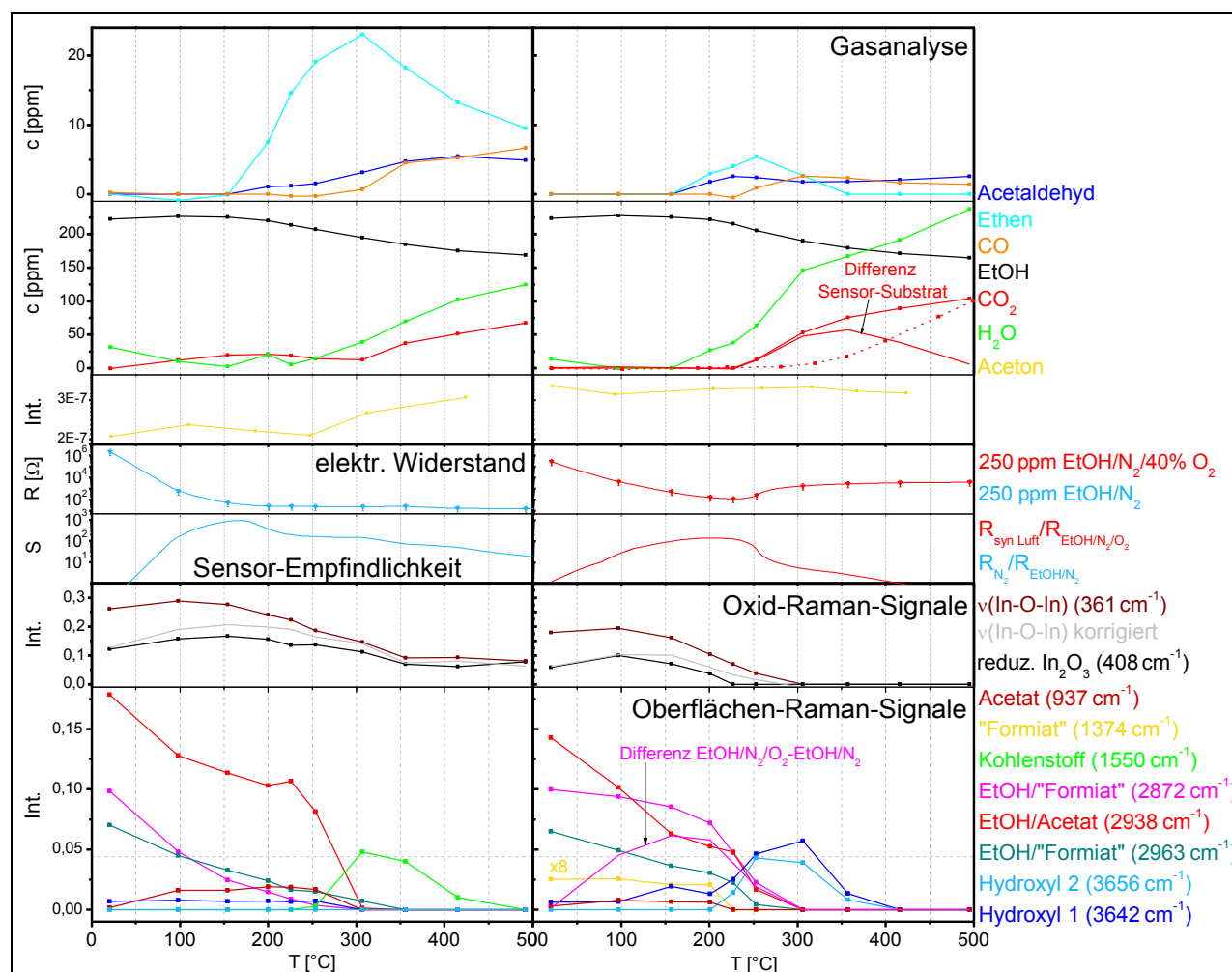


Abbildung 6-17: Vergleich der *in situ* Messdaten aus Abb. 6-3 bzw. 6-4, 6-5 und 6-13 für das Temperaturverhalten des In_2O_3 -Gassensors in 250 ppm EtOH/ N_2 und 250 ppm EtOH/ N_2 /40% O_2 (Raman-Intensitäten bezogen auf Intensität der Bande 307 cm^{-1} ; Int. = Intensität; $\nu(\text{In-O-In})$ korrigiert = Differenz von $\nu(\text{In-O-In})$ (361 cm^{-1}) aus Abb. 6-17 und 6-16).

Im Fall der Oberflächenspezies wurden je nach Temperatur unterschiedliche Adsorbate (wie Acetat, „Formiat“, Kohlenstoff, adsorbiertes Ethanol bzw. Ethoxy) nachgewiesen. Unterhalb von $\sim 300^\circ\text{C}$ wurden

Raman-Signale vom Acetat beobachtet. Wie in Abb. 6-14 wurden in Anwesenheit von Sauerstoff auch „Formiat“-Spezies (vgl. Bande 2872 cm^{-1} (Differenz $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ - EtOH/N_2)) und eine geringere Acetatkonzentration detektiert. Durch das Raman-Signal der Teflonzelle bei 1380 cm^{-1} (vgl. Kap. 5.1) scheint die Intensität der „Formiat“-Bande bei 1374 cm^{-1} fehlerbehaftet zu sein. Die Raman-Intensität der Ethoxygruppen nimmt bis $\sim 300^\circ\text{C}$ ab. In EtOH/N_2 zersetzen sich die Adsorbate zwischen 300 und 400°C , so dass Kohlenstoffbanden beobachtet wurden, die zwischen 400 und 500°C aufgrund der Reaktion mit Sauerstoff- oder Wasserstoffspuren wieder verschwinden (Selbstentzündungstemperatur von Kohlenstoff: 450°C [Sig13]). Im selben Temperaturbereich wurden auch Aceton und Kohlenmonoxid bzw. Methan detektiert (Gl. 6-3). Demnach lässt sich der Kohlenstoff durch die thermische Zersetzung der Adsorbate Ethoxy, Acetat (Zersetzungstemperatur: 270°C [Sig13]) oder „Formiat“ (Zersetzungstemperatur: 254°C [Fei02]) erklären (vgl. Abb. 6-18). Als Mechanismus für die Kohlenstoffbildung wurde in der Literatur [Koh89] postuliert, dass zwei Acetat-Gruppen zum Acetanhydrid und einem chemisorbierten Sauerstoffatom kombinieren, wobei sich das Anhydrid typischerweise zum Keten zersetzt. (Desorbierendes Keten wurde nur bei Einkristallen beobachtet.) Bei polykristallinen Oxiden findet durch freiliegenden Sauerstoff ein elektrophiler Angriff an der Keten-Doppelbindung statt, so dass Kohlenstoff-Ablagerungen resultieren. Allerdings konnte kein Keten in den Raman-Spektren detektiert werden (Schwingungsbanden: 439 ($\delta(\text{C}=\text{C}=\text{O})$), 529 ($\delta(\text{C}=\text{C}=\text{O})$), 589 ($\omega(\text{CH}_2)$), 978 ($\rho(\text{CH}_2)$), 1116 ($\nu_s(\text{C}=\text{C})$), 1389 (CH_2 -Sziission), 2153 ($\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$), 3073 ($\nu_s(\text{C}-\text{H})$), 3167 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$) [Eas95]). Außerdem traten die Kohlenstoffablagerungen in einem Temperaturbereich auf, in dem die Hydroxylgruppenkonzentration abnehmend war (vgl. Abb. 6-16), so dass der Reaktionsweg zum Acetat nicht begünstigt ist. In $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ konnten oberhalb von 300°C keinerlei adsorbierte Kohlenstoffspezies nachgewiesen werden, da das Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis ausreichend war, um die Adsorbate kontinuierlich zu CO_2 zu oxidieren, so dass die Adsorbatkonzentration auf der In_2O_3 -Oberfläche zu gering zur Detektion war. Ein Vergleich der Sensorempfindlichkeit und der Temperaturverläufe der Raman-Intensitäten der Adsorbate ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Raman-Signale schwierig. Dennoch ist erkennbar, dass das Acetat bzw. „Formiat“-Maximum nicht exakt mit der Sensorempfindlichkeit korreliert, sondern leicht verschoben ist. Um den Einfluss der verschiedenen Adsorbate auf den Sensorwiderstand besser zu verstehen, wurde der In_2O_3 -Sensor mit Referenzgasen umgesetzt (siehe Kap. 6.1.4.3).

Durch den Vergleich von Abb. 6-16 und 6-17 ist deutlich erkennbar, dass die Konzentration der Hydroxylgruppen durch die Anwesenheit von Ethanol beeinflusst wird. Der Verlauf der Intensitäten der Hydroxylgruppen in Abb. 6-16 unterscheidet sich in synthetischer Luft und Stickstoff minimal, was an unterschiedlichen Wasserkonzentrationen im Gasstrom liegen kann. Im Fall der stabileren Hydroxylgruppe (3642 cm^{-1}) wirkt sich dies bei Raumtemperatur am gravierendsten aus. Außerdem ist die Raman-Intensität der stabileren Hydroxylgruppe bei 3642 cm^{-1} über den gesamten Temperaturbereich stets höher als die der Bande bei 3656 cm^{-1} . Zwischen ~ 100 und $\sim 200^\circ\text{C}$ ist die Hydroxylgruppenkonzentration am größten. Darüber überwiegt immer mehr die H_2O -Desorption, die zur Abnahme der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche führt. Gemäß der Literatur [Kor07a] beginnt die Wasser-Desorption von In_2O_3 -Oberflächen bei 210 - 230°C und wird bei 400°C maximal, wobei selbst bei 600°C noch immer Hydroxylgruppen auf der Oberfläche vorhanden sind. Ein Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand und der Hydroxylgruppenkonzentration konnte durch weitere Zyklisierungsmessungen mit N_2 und N_2/O_2 nicht nachgewiesen werden.

Wie in Abb. 6-17 zu sehen ist, existiert in Anwesenheit von EtOH/N_2 keine Hydroxylbande bei 3656 cm^{-1} über den kompletten Temperaturbereich hinweg. Die stabilere Hydroxylspezies (3656 cm^{-1}) ist in ziemlich konstanter aber geringerer Konzentration bis 300°C vorhanden. Sobald die Kohlenstoffsignale auftreten,

sind keine Hydroxylbanden mehr detektierbar. Wie bei den Zyklisierungsmessungen (siehe Abb. 6-19) ersichtlicher wird, reagieren die Hydroxylgruppen auf der Indiumoxidoberfläche mit den adsorbierten Ethanolmolekülen zum Acetat, was ihre geringere Konzentration erklärt (vgl. Mechanismus Abb. 6-18). Offensichtlich ist die höherenergetische und folglich instabilere Hydroxylgruppe (3656 cm^{-1}) reaktionsfreudiger. Der Zusatz von Sauerstoff wirkt sich zwischen 100 und 400°C auf die Raman-Signale der Hydroxylbanden aus, was verglichen mit EtOH/N_2 an der niedrigeren Acetat-Konzentration, dem kleineren Reduktionsgrad oder dem „Formiat“ liegen könnte. Zwischen 250 und 325°C ist die Intensität der Hydroxylbanden sogar größer als in Abb. 6-16, was mit der starken Wasser-Desorption in Verbindung stehen könnte. Die höherenergetische Hydroxylgruppe (3656 cm^{-1}) ist ab 200°C wieder detektierbar, wenn die reduzierte In_2O_3 -Bande bei 408 cm^{-1} verschwunden ist und die Acetat- bzw. „Formiat“-Banden abklingen. Die Konzentration der stabileren Hydroxylbande (3642 cm^{-1}) fängt schon oberhalb von 100°C damit an zuzunehmen, was mit der Acetat-Abnahme bzw. „Formiat“-Zunahme zusammenhängen könnte. Ab 200°C gleicht sich dann der Intensitätsverlauf dem der anderen Hydroxylbande an.

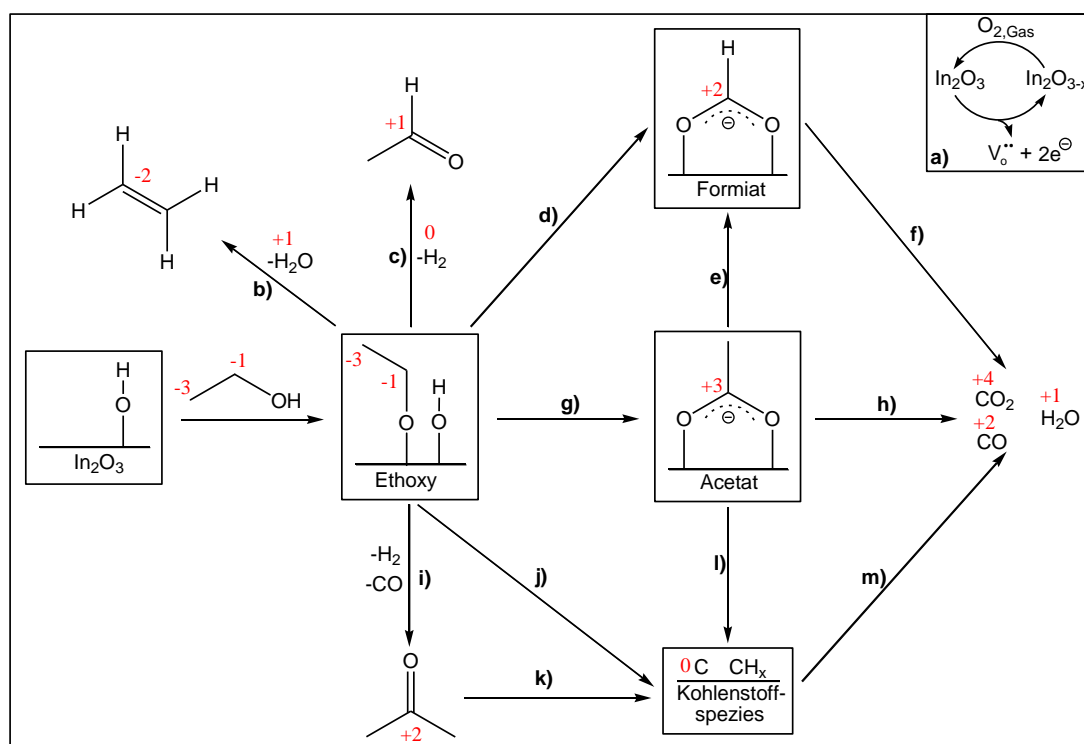


Abbildung 6-18: Vorgeschlagener chemischer Mechanismus der Ethanol-Umsetzung am In_2O_3 -Gassensor (rot: Oxidationsstufen).

6.1.4.3 Vergleich mit Referenzen

Da das Ausmaß der verschiedenen Adsorbate und des reduzierten In_2O_3 -Zustands auf den elektrischen Sensorwiderstand durch die bisherigen Messungen nicht eindeutig geklärt werden konnte, wurden *operando* Zyklisierungsmessungen mit Referenzgasen durchgeführt, um die mittels Raman-Spektroskopie detektierten Adsorbatzustände zu simulieren bzw. einen Bezug zum Widerstandsverhalten und den Gasprodukten zu erhalten. Dazu wurde das entsprechende Gas jeweils in Stickstoff oder synthetischer Luft bei 190 oder 325°C mit dem In_2O_3 -Gassensor umgesetzt. Als Referenzen wurden die Gase eingesetzt, die bei der Reaktion des In_2O_3 -Sensors mit Ethanol bei 190°C detektiert wurden (d.h. Acetaldehyd, Ethen und H_2O , CO_2 (siehe Kap. 6.2)). Außerdem sollte die Acetaldehyd-Umsetzung als Referenz für das bei der Ethanol-Reaktion nachge-

wiesene Acetat dienen. Mittels Wasserstoff-Reduktion des In_2O_3 wurde in der Literatur [Bie10] bereits die starke Auswirkung des reduzierten In_2O_3 -Zustands auf dessen elektrischen Widerstand demonstriert. Die Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Raman-, IR- und elektrischen Widerstandsmessungen wurde wie zuvor durchgeführt, so dass die Intensitätsverläufe der repräsentativen Raman- und IR-Signale (Tab. 6-3 und 6-2) der relevanten Spezies zusammen mit dem Sensorwiderstand gegen die Zeit aufgetragen wurden. In Tab. T-1 (Anhang A.2) sind die Konzentrationen der Gasprodukte zusammengefasst. Tab. T-2 (Anhang A.2) listet die elektrischen Widerstände in Abhängigkeit der Gasatmosphäre auf. Die Zyklisierungsmessungen wurden an unterschiedlich präparierten In_2O_3 -Gassensoren durchgeführt, was den Vergleich der Sensorempfindlichkeit erschwert.

Abb. 6-19 zeigt den zeitlichen Vergleich der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Umsetzung des In_2O_3 -Gassensors mit dem Ethanolgas. Beim Umschalten der Gasatmosphäre von Stickstoff zu 250 ppm EtOH/ N_2 bei 190°C wird das Indiumoxid reduziert und die verbrückenden Oberflächen-Hydroxylgruppen reagieren mit den adsorbierten Ethanolmolekülen über Ethoxy zu Acetatspezies (Abb. 6-18 g). Als Gasprodukte wurden Acetaldehyd (Dehydrierung von Ethoxy, Abb. 6-18 c) und Wasser gemessen, deren Konzentrationen in der Nähe der FTIR-Detektionsgrenze lagen. Spuren von Feuchtigkeit im Gasleitungssystem haben wahrscheinlich zum Wasser-Signal beigetragen. Durch die Ethanol-Zufuhr fällt der Sensorwiderstand stark ab, da das Ethanol durch das Indiumoxid zu adsorbiertem Acetat oxidiert wird, so dass Elektronen an das Leitungsband abgegeben werden. Das reduzierte In_2O_3 nahe der Oberfläche deutet auf Sauerstofffehlstellenbildung und deren Ionisierung hin (Abb. 6-18 a), wodurch die Leitfähigkeit steigt. Ein weiterer Grund für die starke Sensorantwort und die niedrige Ethanolumsetzung ist die Acetatstabilität, die das Sensormaterial davon abhält seinen ursprünglichen Oberflächenzustand zu erreichen. Deshalb wird das Indiumoxid nach dem Ausschalten des Ethanols nur langsam reoxidiert und die Intensitäten der Adsorbat- bzw. Oberflächen-Hydroxylbanden ändern sich kaum. Mögliche Gasphasenänderungen in Abwesenheit des Ethanols liegen unterhalb des Detektionslimits. Wahrscheinlich sind Spuren an Luftsauerstoff im Stickstoffgas und/oder in der Rohrleitung die Ursache für die Reoxidation bzw. Abnahme der Sauerstofffehlstellenanzahl und die langsame Widerstandszunahme. Außerdem könnte auch der thermische Zerfall des Acetats dem Sensor ermöglichen mit der Rückkehr in den ursprünglichen Oberflächenzustand zu beginnen.

Sobald Sauerstoff hinzugefügt wird, fällt die Raman-Bandenintensität des reduzierten In_2O_3 sofort. Diejenige der Oberflächen-Hydroxylgruppen steigt und erreicht schließlich ihren Ausgangszustand vor der Reaktion mit dem Ethanol. Durch den Zerfall und/oder die weitere Oxidation des Acetats verschwinden die Adsorbat-bezogenen Banden sofort. Der umgehende Anstieg des Sensorwiderstands bei Sauerstoffexposition wird durch die schnelle Reoxidation des Indiumoxids erklärt, die zur Entfernung von Elektronen aus dem Leitungsband führt. Der Widerstand kehrt nicht in seinen Ausgangszustand zurück, da bei 190°C offensichtlich einige Adsorbatspezies auf der Oberfläche verbleiben, deren Konzentration unterhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze liegt. Im Gegensatz zum Zustand in EtOH/ N_2 ist bei der Exposition von 250 ppm Ethanol in synthetischer Luft die Indiumoxidreduktion weniger ausgeprägt, da durch den Sauerstoff unmittelbar eine Reoxidation stattfinden kann. Wie in EtOH/ N_2 verschwinden die Oberflächen-Hydroxylgruppen größtenteils, wohingegen sich die Adsorbat-bezogenen Raman-Banden unterscheiden, da in EtOH/syn Luft weniger Acetat und dafür die Formiat-ähnliche Spezies gefunden wurde. Das „Formiat“ entsteht aus dem Ethoxy oder dem Acetat unter Freigabe von CO_2 (Abb. 6-18 d,e). In EtOH/syn Luft wird weniger Acetat beobachtet, da dieses partiell zur Formiat-ähnlichen Spezies zerfällt oder einige Reaktionszentren auf der In_2O_3 -Oberfläche für das Acetat durch das „Formiat“ blockiert werden. Die Reaktionsprodukte waren Acet-

aldehyd, Kohlenstoffdioxid und Wasser. Im Vergleich zur Reaktion in EtOH/N₂ kann das Acetaldehyd in höherem Maße gebildet werden, da der Adsorbatabbau durch den Sauerstoff begünstigt wird und dadurch erneut freie Reaktionszentren für die Ethanol-Umsetzung zur Verfügung stehen. Die Tatsache, dass der Widerstand nicht so stark sinkt wie in EtOH/N₂, kann durch die permanente Reoxidation des Indiumoxids erklärt werden, die einen insgesamt geringeren Reduktionsgrad zur Folge hat. Zudem könnten die abweichenden stabilen Adsorbate auch eine Rolle spielen. Die durch die Ethanolreaktion verursachten Änderungen in den Raman-Spektren sind in synthetischer Luft größtenteils reversibel, da das Indiumoxid wieder oxidiert wird, die Hydroxylgruppen sich regenerieren und die Adsorbat-bezogenen Banden verschwinden. Verglichen mit dem Umschalten von Stickstoff auf synthetische Luft zeigt der Widerstand bei 190°C nach der Ethanolreaktion in synthetischer Luft nur einen langsamen Anstieg, der mit der langsam abnehmenden Kohlenstoffdioxidbildung korreliert (Abb. 6-18 f,h). Obwohl unter diesen Bedingungen keine adsorbierten Spezies in den Raman-Spektren sichtbar sind, findet noch immer eine CO₂-Desorption von der Sensoroberfläche statt. Dies betont die Wichtigkeit der simultanen Gasphasenanalyse, um die Interpretation der Sensoraktivität im Fall von Adsorbatkonzentrationen unterhalb der Raman-Detektionsgrenze zu ermöglichen. Denn diese verbleibenden Adsorbatspezies üben einen umfassenden Effekt auf den Widerstand aus, welcher maßgeblich unterhalb seines Ausgangszustands liegt.

Anschließend wurde der Sensor bei 400°C ausgeheizt, um die verbliebenen Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Aufgrund des thermischen Zerfalls desorbieren diese als CO, CO₂ und H₂O (Abb. 6-18 f,h,m). Im Gegensatz zum gewöhnlichen Halbleiterverhalten, d.h. einem Widerstandsabfall während des Erhitzens, wurde wegen der Adsorbatdesorption ein Widerstandsanstieg beobachtet. Nachdem die Temperatur auf 190°C zurückgesetzt wurde, hatte der Widerstand einen beträchtlich höheren Wert wie vor dem Ausheizen bzw. der Adsorbatentfernung. Beim erneuten Erhitzen auf 325°C zeigte das In₂O₃ schließlich das gewöhnliche Halbleiterverhalten (d.h. eine Abnahme des Widerstands).

Bei 325°C wurden in EtOH/syn Luft bedeutend höhere Gasproduktkonzentrationen verzeichnet als bei 190°C. Als Reaktionsprodukte wurden Ethen, H₂O, Acetaldehyd, CO₂ und CO detektiert (Mechanismus siehe Abb. 6-18 b,c,f,h,m). Die gesteigerte Produktbildung bei 325°C deutet auf viel schnellere Oberflächenprozesse hin, weshalb keine Adsorbate auf der Sensoroberfläche wahrgenommen werden konnten. Außerdem zeigen die Raman-Spektren kein reduziertes Indiumoxid, was aber nicht gegen eine permanente Reduktion und Reoxidation des Indiumoxids spricht. Nach dem Umstellen des Gasflusses auf synthetische Luft nähert sich der Widerstand seinem Anfangswert. Die Raman-Spektren zeigen keine Änderungen und die Konzentrationen der Gasprodukte sinken auf null.

Das Umschalten von syn Luft auf Stickstoff führt zu einer Abnahme des Widerstands, die durch einen Anstieg der Sauerstofffehlstellenkonzentration erklärt werden kann. Aufgrund der fehlenden Reoxidation durch Sauerstoff sinkt der Widerstand bei 325°C in EtOH/N₂ stärker als in EtOH/syn Luft. Das Indiumoxid wird wie bei 190°C in EtOH/N₂ reduziert (Abb. 6-18 a). Bei 325°C konnten keine Hydroxylbanden beobachtet werden, da durch die Ethanolzersetzung Kohlenstoffablagerungen auf der Oxidoberfläche entstanden (Abb. 6-18 j,k,l). Bei genauerer Betrachtung (vgl. Abb. 6-27) geht mit den Kohlenstoffablagerungen auch ein oszillierendes Verhalten des elektrischen Widerstands einher (Feinstruktur). Gemäß Literatur [Koh89] resultiert die periodische Oszillation aus der Kohlenstoffablagerung und der thermischen Entfernung des Kohlenstoffs mit Hilfe von Sauerstoff oder Wasserstoff. Das bei den temperaturabhängigen Messungen (Abb. 6-17) gefundene Aceton konnte nicht mittels FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da seine Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze lag. Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnte das Aceton aber auch bei Zy-

klisierungsmessungen der Reaktion zwischen dem In_2O_3 -Gassensor und EtOH/N_2 gefunden werden (vgl. Anhang A.1 Abb. **A-10**). Im Vergleich zur Umsetzung bei 190°C wurde bei 325°C ein höherer Ethanolumsatz gemessen. Als Gasprodukte wurden Ethen, H_2O , Acetaldehyd, Aceton, CO und CO_2 detektiert (Mechanismus Abb. **6-18** b,c,i,m). Bei 325°C bewirkt das Zurückschalten auf Stickstoff einen Anstieg des Widerstands, der zwar langsamer ist als in Anwesenheit von Sauerstoff, aber schneller als bei 190°C . Der Widerstand kehrt fast auf seinen Ausgangswert zurück. Die Oszillation (Feinstruktur) des Widerstands ist in Stickstoff geringer. Die durch die Ethanolexposition verursachten Änderungen in den Raman-Spektren waren ebenfalls reversibel: Sowohl die Banden vom reduzierten Indiumoxid als auch die des abgelagerten Oberflächenkohlenstoffs verschwinden und die der Hydroxylgruppen erscheinen wieder (Abb. **6-18** a,m). Dies deutet darauf hin, dass im Gegensatz zum Verhalten bei 190°C die Diffusionsprozesse vom Bulk zur Oberfläche im Indiumoxid bei 325°C schnell genug sind, um Sauerstoff für die Reoxidation des Indiumoxids und die Oxidation des Kohlenstoffrückstands zu liefern. Wahrscheinlich tragen auch die Sauerstoffspuren im Rohrleitungssystem bzw. im Stickstoffgas zur Oxidation des In_2O_3 bzw. des Kohlenstoffs bei. Mit Ausnahme des CO_2 verschwinden in Stickstoffatmosphäre die Gasprodukte. Die Menge an Kohlenstoffdioxid nimmt langsamer ab als in synthetischer Luft, da die Oxidation des Oberflächenkohlenstoffs zu CO_2 durch die Sauerstoffspuren oder das Indiumoxid als weitere Sauerstoffquelle begrenzt wird. Wenn am Ende Sauerstoff hinzugeschaltet wird, steigt der Widerstand aufgrund des Wiederauffüllens der Sauerstofffehlstellen und der Oxidation des abgelagerten Kohlenstoffs sofort auf seinen Anfangszustand in synthetischer Luft.

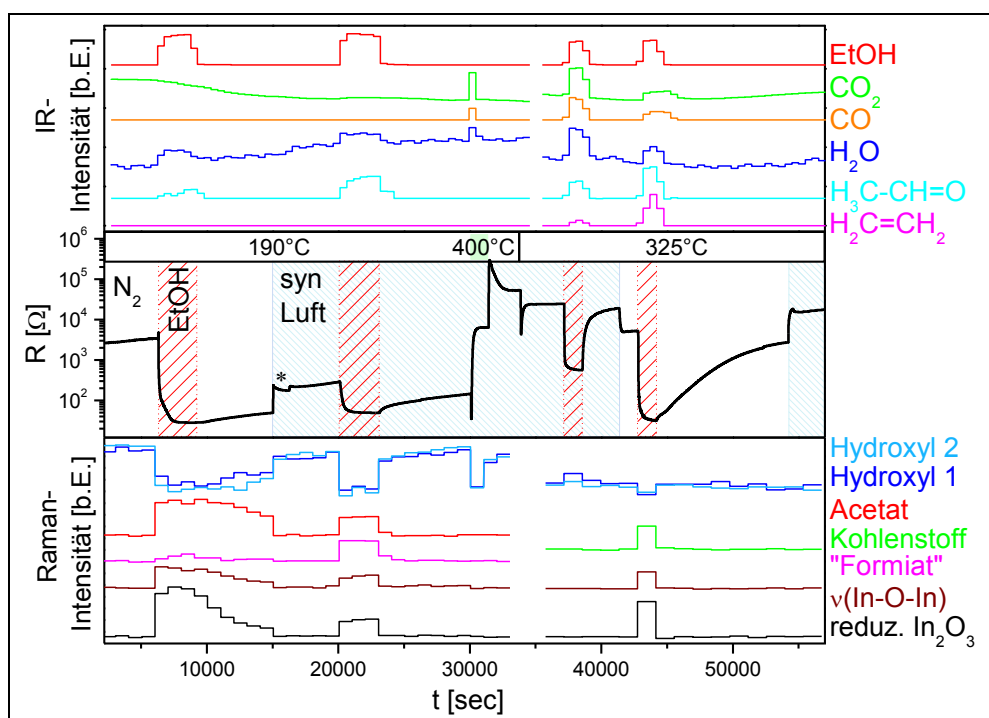


Abbildung 6-19: Zeitlicher Vergleich der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol bei 190°C und 325°C ($c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$, Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: $1 \times 250 \text{ s}$ ($\times 4 = 1000 \text{ s}$; 190°C), $1 \times 350 \text{ s}$ ($\times 4 = 1400 \text{ s}$; 325°C); *10% O_2 + 90% N_2 ; Raman- und FTIR-Spektren: siehe Anhang A.1 Abb. **A-11**).

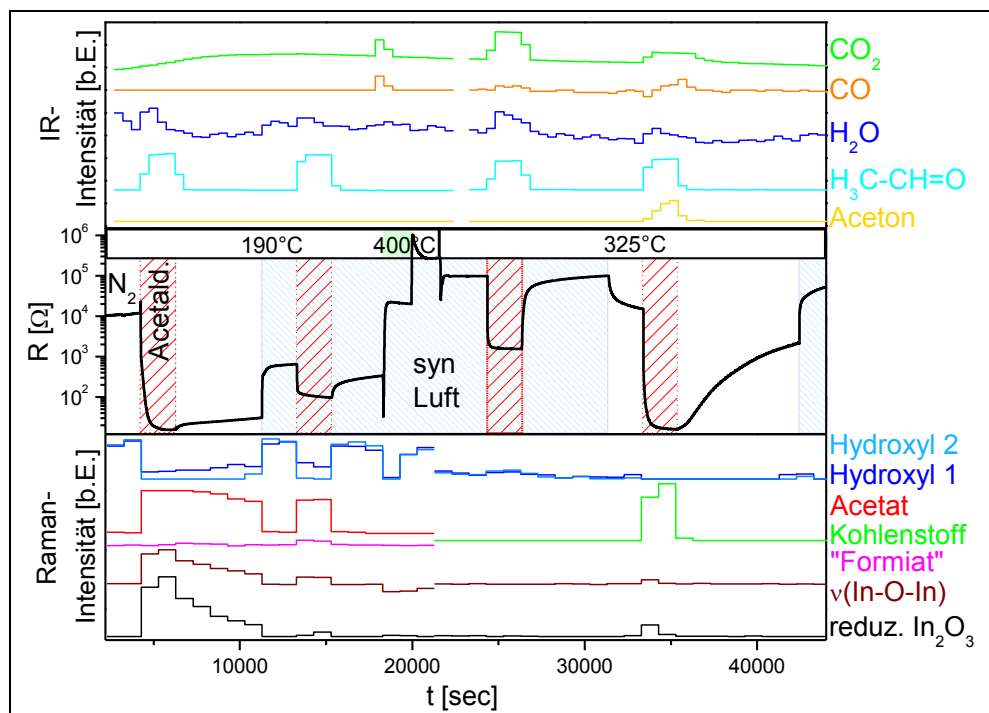


Abbildung 6-20: Zeitlicher Vergleich der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Acetaldehyd bei 190°C und 325°C ($c(\text{Acetaldehyd}) = 250 \text{ ppm}$, Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: 1x250 s ($\times 4 = 1000 \text{ s}$); Raman- und FTIR-Spektren: siehe Anhang A.1 Abb. A-12).

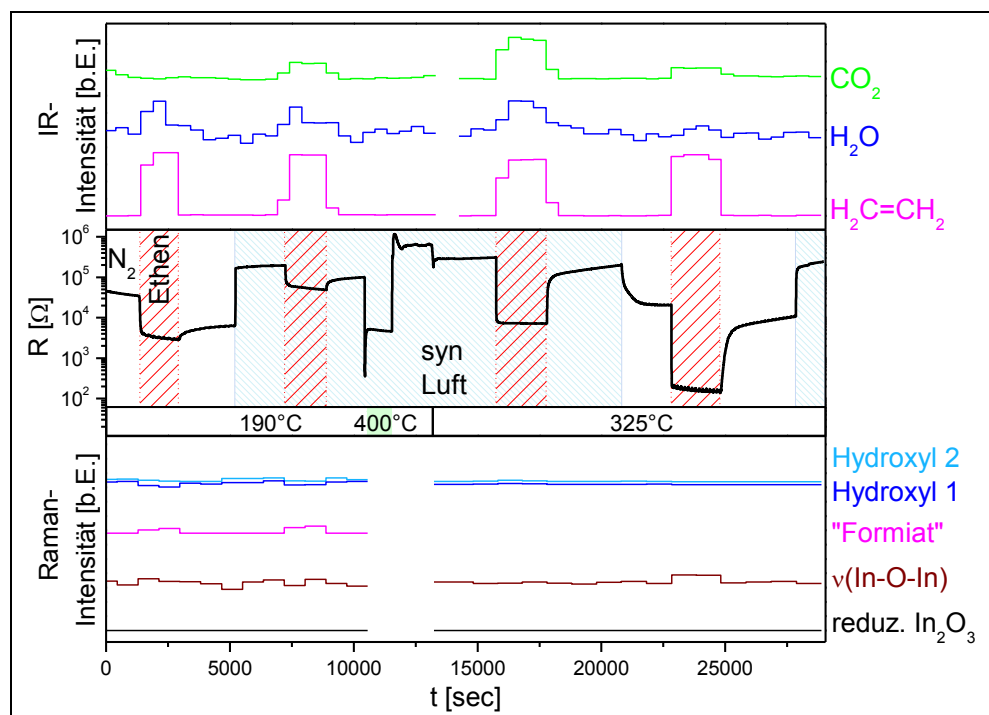


Abbildung 6-21: Zeitlicher Vergleich der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethen bei 190°C und 325°C ($c(\text{Ethen}) = 250 \text{ ppm}$, Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: 1x250 s ($\times 4 = 1000 \text{ s}$); Raman- und FTIR-Spektren: siehe Anhang A.1 Abb. A-13).

Die zeitliche Korrelation der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit 250 ppm Acetaldehyd ist in Abb. 6-20 zu sehen. Bis auf wenige Ausnahmen sind die Verläufe qualitativ konsistent mit den *operando* Messdaten der Ethanol-Umsetzung in Abb. 6-19. Bei 190°C wird das In_2O_3 in

Acetaldehyd/N₂ reduziert und es bilden sich Acetat-Spezies auf der Oberfläche, indem die Hydroxylgruppen mit dem adsorbierten Acetaldehyd reagieren. Die Carbonylschwingung des Aldehyds ($\nu(\text{CO})$) wurde nur im ersten in Acetaldehyd/N₂ aufgenommenen Raman-Spektrum bei 1769 cm⁻¹ (Raman-Banden von flüssigem Acetaldehyd: 512 ($\delta(\text{CCO})$), 767 ($\delta(\text{CH})$), 885 ($\rho(\text{CH}_3)$), 911 ($\rho(\text{CH}_3)$), 1109 ($\nu(\text{CC})$), 1342 ($\delta(\text{CH}_3)$), 1391 ($\delta(\text{CH})$), 1426 ($\delta(\text{CH}_3)$), 1714 ($\nu(\text{CO})$), 2731 ($\nu(\text{CH})$), 2751 ($\nu(\text{CH})$), 2843 ($\nu(\text{CH})$), 2917 ($\nu(\text{CH}_3)$), 2964 ($\nu(\text{CH}_3)$), 3001 cm⁻¹ ($\nu(\text{CH}_3)$) [Eva56]) detektiert (siehe Anhang A.1 Abb. **A-12**) und ist zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies könnte eine Folge der Wechselwirkung zwischen dem Acetaldehyd und der In₂O₃-Oberfläche sein, die zu einem Resonanz-Wettbewerb für das freie Elektronenpaar der entstehenden Acetat-Gruppe führt [May11]. Die Gasphasenanalyse konnte bis auf Wasser keine Produkte nachweisen, da eventuelle Produkte unterhalb der Detektionsgrenze lagen. Wahrscheinlich stammt das Wasser aus dem Rohrleitungssystem. Das Verhalten des elektrischen Widerstands ist ähnlich wie bei der Ethanol-Umsetzung und wird später diskutiert.

Analog zu Abb. **6-19** erfolgt beim Umschalten auf synthetische Luft ein abrupter Anstieg des Widerstands, während das Indiumoxid reoxidiert wird, das Acetat verschwindet und sich die Hydroxylgruppen regenerieren. In Acetaldehyd/syn Luft wurde bei 190°C erneut das Acetat nachgewiesen, so dass sich die Hydroxylgruppenkonzentration auf der Sensoroberfläche wieder verringerte. Allerdings war der Reduktionsgrad des In₂O₃ verglichen mit der Ethanol-Reaktion geringer, und in den Raman-Spektren wurde eine andere Formiat-ähnliche Spezies gefunden, da die charakteristische Bande von 2868 auf 2855 cm⁻¹ verschoben war. Die Gasphase zeigte nur CO₂ und Wasser in sehr geringer Konzentration. Der Mechanismus für den Acetat-Abbau zu CO₂ wurde bereits zuvor diskutiert. Das Widerstandsverhalten war vergleichbar zu Abb. **6-19**. Auch das Zurückschalten auf synthetische Luft (Reoxidation des In₂O₃, Regeneration der Hydroxylgruppen, Verschwinden der Adsorbate) und das Ausheizen des Sensors waren analog.

Bei 325°C konnten in Acetaldehyd/syn Luft keine Änderungen in den Raman-Spektren nachgewiesen werden. Als Gasprodukte wurden CO₂, CO und H₂O beobachtet. Ethen wurde nicht detektiert. Des Weiteren wurden bei 325°C in Acetaldehyd/N₂ neben dem reduzierten In₂O₃ auch Kohlenstoffablagerungen auf der In₂O₃-Oberfläche beobachtet. Bei der Gasphasenanalyse wurden wie in Abb. **6-19** CO₂, CO und H₂O detektiert. Das Aceton wurde in größerer Konzentration gebildet als bei der Ethanol-Reaktion, da es in den FTIR-Spektren nachweisbar war. Der Widerstand verhielt sich analog zu Abb. **6-19**.

Abb. **6-21** zeigt die zeitliche Korrelation der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In₂O₃-Gassensors mit 250 ppm Ethen. Verglichen mit der Ethanol- und Acetaldehyd-Reaktion zeigten die Raman-Spektren weniger Änderungen in Abhängigkeit der Gasatmosphäre. So konnte in Ethen keine neue Raman-Bande bei 407 cm⁻¹ beobachtet werden, die den reduzierten Zustand des Indiumoxids anzeigt. Deshalb wurde zur Auswertung des Reduktionszustands (wie bereits in Abb. **6-17**) die Phononenbande bei 361 cm⁻¹ betrachtet. Diese deutete nur bei 325°C in 250 ppm Ethen/N₂ einen schwachen reduzierten Zustand des In₂O₃ an. Dennoch kann eine Reduktion während der anderen Ethen-Zyklen nicht vollkommen ausgeschlossen werden, da die Raman-Änderungen nur ab einem gewissen Reduktionsgrad auftreten (vgl. [Bie10]). Des Weiteren nahm die Raman-Intensität der Hydroxylbanden in Anwesenheit von Ethen bei 190°C nur minimal ab. Folglich war auch die Konzentration der Adsorbate sehr gering. Bei 190°C wurde in Ethen-Atmosphäre in den Raman-Spektren bei 2860 cm⁻¹ eine schwache CH-Bande detektiert (siehe Anhang A.1 Abb. **A-13**). Zum Vergleich wurden bei Raumtemperatur CH-Signale bei 2858, 2868, 2939 und 2973 cm⁻¹ beobachtet. Demnach wurde kein Ethen nachgewiesen (Raman-Banden von adsorbiertem Ethen: 942-951 ($\omega(\text{CH}_2)$), 1338-1342 ($\delta(\text{CH}_2)$), 1599-1618 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 2984-3010 ($\nu_s(\text{CH}_2)$), 3060-3079 cm⁻¹ ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$) [Bus92]). Die

beobachteten Banden wurden Ethoxy und Formiat-ähnlichen Spezies zugeordnet, da in der Literatur [Har85] als Mechanismus für die Ethen-Reaktion mit Metalloxiden die Addition der O-H-Bindung der Oberflächen-Hydroxylgruppen an die C=C-Doppelbindung des Ethens vorgeschlagen wurde. Dadurch bilden sich Ethoxy-Gruppen auf der Oberfläche. Da die Wasserstoff-Addition als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen wird, ist die Reaktion im Fall von stärkeren Brønsted-sauren Oberflächen begünstigt. In Übereinstimmung mit der Literatur waren die einzigen detektierten Reaktionsprodukte CO₂ und Wasser. Die Ethoxy-Gruppen können gemäß Abb. 6-15 zu CO₂ und H₂O reagieren. Dabei scheint der Reaktionsweg zum Acetat gehemmt zu sein.

Genau wie bei der EtOH- bzw. Acetaldehyd-Sensorik war bei 325°C ein oszillierendes Widerstandsverhalten in Ethen/N₂ beobachtbar, was auf Kohlenstoffablagerungen auf der Sensoroberfläche schließen lässt. Außerdem wurde diese Oszillation auch schon in schwächerer Form bei 190°C in Ethen/N₂ wahrgenommen (vgl. Abb. 6-23). Mit der Gasphasenanalyse wurden Wasser und Kohlenstoffdioxid als Gasprodukte gefunden. Das Widerstandsverhalten ähnelt dem Verhalten bei der Ethanol- oder Acetaldehyd-Reaktion. Allerdings sinkt der Widerstand beim Erhitzen auf 400°C nach der Ethen-Reaktion in synthetischer Luft bei 190°C. Demnach verbleiben nach der Ethen-Reaktion in synthetischer Luft keine oder nur wenige Adsorbate auf der Sensoroberfläche, so dass deren thermische Desorption nicht (wie bei der Ethanol- oder Acetaldehyd-Reaktion) zu einer Widerstandszunahme führt.

Die Raman-Messungen aus Abb. 6-19, 6-20 und 6-21 wurden bezüglich des In₂O₃-Reduktionszustands (Abb. 6-22) und der Adsorbatspezies bzw. -konzentration verglichen. Zwar wurden die Messungen an unterschiedlich präparierten Gassensoren durchgeführt, dennoch kann der Reduktionsgrad verglichen werden, da die repräsentative Raman-Phononenbande auf eine andere Phononenbande normiert wurde, was den Einfluss der Sensorschichtdicke bzw. In₂O₃-Menge oder der Messzeit vernachlässigbar macht. Des Weiteren war die Konzentration der drei Analytgasen (Ethanol, Acetaldehyd, Ethen) gleich groß. Für den Reduktionsgrad des In₂O₃ bei der Reaktion mit den drei verschiedenen Analytgasen gilt bei 190°C: Ethanol > Acetaldehyd > Ethen, wobei in Anwesenheit von Sauerstoff stets ein geringerer Reduktionsgrad vorhanden war. Bei 325°C war in Anwesenheit von Sauerstoff keine Reduktion nachweisbar. Dafür verhielt sich der Reduktionsgrad unter Ausschluss von Sauerstoff bei 325°C folgendermaßen: Acetaldehyd > Ethanol > Ethen. Bei 190°C wurde in Anwesenheit von Ethanol bzw. Acetaldehyd Acetat auf der In₂O₃-Oberfläche nachgewiesen. Mit Sauerstoff wurde zusätzlich noch eine Formiat-ähnliche Spezies gefunden, die bei der Acetaldehyd- und Ethen Umsetzung nur sehr schwach messbar war. Bei 325°C waren in Anwesenheit von Sauerstoff bei allen drei Reaktionen ebenfalls keine Adsorbate nachweisbar. Dafür verhielt sich die Konzentration der Kohlenstoffablagerungen bei 325°C unter Analyt/N₂-Atmosphäre wie folgt: Acetaldehyd > Ethanol > Ethen. Demnach korreliert der Reduktionsgrad bei 325°C unter Analyt/N₂-Atmosphäre mit den Kohlenstoffrückständen auf der Oberfläche. Ebenso war der In₂O₃-Reduktionsgrad bei 190°C umso größer, je mehr Adsorbate nachgewiesen wurden. Der unterschiedliche Reduktionsgrad bei 190°C in Ethanol und Acetaldehyd trotz ähnlicher nachgewiesener Adsorbate, zeigt den Einfluss des Reaktionswegs auf den Reduktionszustand. Bei der Ethanol-Reaktion zum Acetat wird ein Wasserstoffatom mehr abgespalten als bei der Acetaldehyd-Reaktion zum Acetat. Demnach ändert sich die Oxidationszahl des Kohlenstoffs bei der Ethanol-Reaktion (-1 → +3) stärker als bei der Acetaldehyd-Reaktion (+1 → +3), was einen stärkeren Reduktionsgrad des Indiumoxids bewirken kann.

Die FTIR-Messungen aus Abb. 6-19, 6-20 und 6-21 wurden bezüglich des Gasumsatzes (Abb. 6-22) und der Gasproduktspezies bzw. -konzentrationen (Anhang A.2 Tab. T-1) verglichen. Der Gasumsatz ist bei

190°C ziemlich gering, da die Temperatur für den Adsorbat-Abbau offenbar nicht vollständig ausreicht. In Anwesenheit von Sauerstoff wurde stets ein größerer Umsatz verzeichnet, da die Totaloxidation dann nicht mehr durch die geringe Sauerstoffkonzentration begrenzt ist. Zwischen den drei verschiedenen Gasumsätzen kann nur unter Vorbehalt ein direkter Vergleich gezogen werden, da die Messungen an unterschiedlich präparierten In_2O_3 -Gassensoren durchgeführt wurden, so dass die In_2O_3 -Menge variierte (vgl. Tab. 5-2). Deshalb wurden die Trends verglichen. Danach ist das Verhältnis des Ethen-Umsatzes in synthetischer Luft zu dem in Stickstoff bei 325°C wesentlich größer als das beim Ethanol- bzw. Acetaldehyd-Umsatz. Dies deutet darauf hin, dass die Totaloxidation der bevorzugte Reaktionsmechanismus bei der Ethen-Umsetzung am In_2O_3 ist. Konsistent dazu waren die einzigen Reaktionsprodukte das CO_2 und H_2O . Im Gegensatz dazu wurde bei der Acetaldehyd-Reaktion auch noch zusätzlich CO und Aceton detektiert. Die meisten Gasprodukte wurden hingegen bei der Ethanol-Umsetzung gefunden, da außerdem noch Ethen detektiert wurde.

Die Sensorikmessungen aus Abb. 6-19, 6-20 und 6-21 wurden bezüglich des elektrischen Widerstands im Gleichgewicht, der Empfindlichkeit und der Verlaufsform (Ansprech-, Erholungszeit) verglichen (siehe Abb. 6-23, 6-24). Die Form bzw. Kinetik des Widerstandsverlaufs (Ansprech-, Erholungszeit) wird von zahlreichen relevanten Prozessen (dissoziative Adsorptions-/Desorptionsprozesse, Oberflächen-Interkristall-/Bulk-Diffusion, Gasdiffusion in Poren) mit verschiedenen Aktivierungsenergien kontrolliert. Allerdings muss die Ansprech- und Erholungszeit nicht vom langsamsten Prozess abhängig sein, sondern von dem mit dem maximalsten Beitrag zur Leitfähigkeitsänderung [Kor07a]. Die vereinfachte Regel, dass die Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend sind, wenn gilt Erholungszeit \gg Ansprechzeit, und die Oberflächenprozesse geschwindigkeitsbestimmend sind, wenn gilt Erholungszeit \sim Ansprechzeit, muss also nicht zutreffen. Im Fall des In_2O_3 wurde von Korotcenkov *et al.* demonstriert, dass die Bulk-Sauerstoff-Diffusion nicht die Ansprech- und Erholungszeit kontrolliert. Vielmehr sind die dissoziative Adsorption/Desorption von Sauerstoff und Wasser geschwindigkeitsbestimmend.

Wie weitere Messungen gezeigt haben, war die Erholungszeit nach der Reaktion mit Analyt/ N_2 in Stickstoff stark von der Konzentration der Sauerstoffverunreinigungen im Rohrleitungssystem abhängig, so dass die Sauerstoffkonzentration der geschwindigkeitslimitierende Faktor für die Erholungszeit war. In Anwesenheit von Ethanol/Sauerstoff sind bei 325°C Ansprech- und Erholungszeit vergleichbar, was für eine durch die Oberflächenreaktion dominierte Kinetik spricht. Im Fall der Ethen-Reaktion stellt sich der Gleichgewichtszustand am schnellsten ein, da der Widerstandsverlauf am eckigsten ist. Bei 190°C gliedert sich die Erholungsphase in synthetischer Luft in zwei Bereiche mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, wobei die Sensorik insgesamt nicht vollständig reversibel verlief. Aufgrund des abrupten Verschwindens des reduzierten In_2O_3 -Zustands im Raman-Spektrum wird die schnelle Phase der Erholungszeit durch die Reoxidation bzw. fehlende Reduktion erklärt, wohingegen die langsamere Phase durch die Desorptionsprozesse dominiert ist. Erwähnenswert ist außerdem noch, dass das oszillierende Verhalten bei 325°C in Analyt/Stickstoff bei Ethen am ausgeprägtesten ist, da die periodische Entfernung des Kohlenstoffs am effektivsten verläuft. Deshalb ist auch die Erholungszeit wesentlich kürzer im Vergleich zur Ethanol- bzw. Acetaldehyd-Gassensorik.

Da die Messungen an unterschiedlich präparierten In_2O_3 -Gassensoren durchgeführt wurden, ist der Fehler der Empfindlichkeit sehr groß (vgl. Kap. 5.2). Dazu kommt noch, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit von Ethanol, Acetaldehyd und Ethen unterscheidet: In synthetischer Luft zeigten Ethanol und Acetaldehyd eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit, wohingegen die Ethen-Empfindlichkeit erst oberhalb von 300°C erwähnenswert war. Deshalb wurde in Abb. 6-24 nur der Widerstand bzw. die Empfindlichkeit innerhalb einer Messung bzw. die Trends verglichen. Die Empfindlichkeit in

Analyt/N₂ bei 190°C widerspricht Abb. 6-4, wonach die Empfindlichkeit größer sein müsste als in Analyt/syn Luft. Hingegen zeigt der Widerstand in Abb. 6-24 ein niedrigeres Niveau in Analyt/N₂. Demnach resultiert die abweichende Empfindlichkeit aus dem Bezugswiderstand. Abb. 6-24 zeigt den gleichen Trend für den Widerstand bzw. die Empfindlichkeit in Ethanol und Acetaldehyd. Beide Zyklisierungsmessungen zeigten bei 190°C im jeweiligen Analytgas in Stickstoff einen starken reduzierten In₂O₃-Zustand und Acetat auf der Sensoroberfläche. Im Gegensatz dazu waren bei Zugabe von Sauerstoff neben einem schwächeren Reduktionsgrad auch Unterschiede bei den Adsorbaten sichtbar. Abgesehen vom Acetat wiesen die zwei Gasreaktionen verschiedene Arten und Konzentrationen der Formiat-ähnlichen Spezies auf. Da der Sauerstoffeinfluss auf die Adsorbate (im Gegensatz zum Ethanol) bei der Acetaldehyd-Reaktion nur sehr gering war, wird davon ausgegangen, dass die durch den Sauerstoff hervorgerufenen sensorischen Änderungen aus dem variierenden In₂O₃-Reduktionsgrad resultieren. Verglichen mit dem Acetaldehyd zeigt Abb. 6-24 im Fall der Ethanol-Reaktion bei 190°C einen geringeren Unterschied zwischen dem Widerstand in EtOH/N₂ und EtOH/syn Luft. Demnach wirkt sich die Bildung der Formiat-ähnlichen Spezies zu Gunsten der elektrischen Leitfähigkeit des In₂O₃-Sensors aus. Bei 325°C fiel die Acetaldehyd-Reaktion aus der Reihe, da in ihrem Fall unter Sauerstoff-Ausschluss der größte In₂O₃-Reduktionsgrad und das stärkste Raman-Signal der Kohlenstoffablagerungen beobachtet wurden. Abgesehen von der Konzentration der Änderungen wurden bei den Raman-Messungen keine Unterschiede bei der Reaktion mit EtOH/N₂ festgestellt. Dafür wurden zusätzliche Gasprodukte und ein höherer Umsatz detektiert (siehe Abb. 6-22). Die Sauerstoff-Zugabe bewirkt bei der Acetaldehyd-Reaktion einen größeren Effekt auf den Widerstand bzw. die Empfindlichkeit als bei der Ethanol-Reaktion. Auch der Gasumsatz stieg stärker durch die Sauerstoff-Zufuhr. Demnach wird der Sauerstoffeinfluss auf die Sensorik von Ethanol bzw. Acetaldehyd bei 325°C mit dem Konzentrationsunterschied der Kohlenstoffablagerungen und des In₂O₃-Reduktionsgrads unter Sauerstoff-Ausschluss begründet. Die Acetaldehyd-Reaktion spiegelt also sehr gut einen Teil der bei der Ethanol-Sensorik ablaufenden Prozesse wider, was die ähnliche Temperaturabhängigkeit der Sensorempfindlichkeit erklärt.

Beim Vergleich der Ethen- und Ethanol-Sensorik ist ein deutlicherer Unterschied beim Widerstands- bzw. Empfindlichkeits-Trend in Abb. 6-24 erkennbar. Generell waren die spektroskopischen Effekte bei der Ethen-Reaktion sehr gering, d.h. im Vergleich zur Ethanol-Reaktion befanden sich weniger Adsorbate auf der Sensoroberfläche und der In₂O₃-Reduktionsgrad war mit Ausnahme bei 325°C in Ethen/N₂ nicht nachweisbar. Außerdem wird unter Sauerstoff-Ausschluss aufgrund der Oszillation des Widerstands bei 190 und 325°C von Kohlenstoffablagerungen auf der Sensoroberfläche ausgegangen, die in Anwesenheit von Sauerstoff zum CO₂ oxidiert werden. Der bevorzugte Mechanismus ist die Oxidation des Ethens zu CO₂ und H₂O. Als Zwischenstufe dienen entweder Ethoxy und eine Formiat-ähnliche Spezies oder Kohlenstoff. Im Gegensatz zur Ethanol-Reaktion steigt die Ethen-Empfindlichkeit des In₂O₃-Sensors in synthetischer Luft von 190°C zu 325°C an. Da die größten Unterschiede zwischen der Ethen und Ethanol-Umsetzung das fehlende Acetat, der geringere In₂O₃-Reduktionsgrad und die hohe Selektivität für die Totaloxidation waren, ist es wahrscheinlich, dass die Ethen-Empfindlichkeit in synthetischer Luft aus der Totaloxidation resultiert und sich damit bis zur Selbstentzündungstemperatur des Ethens (vgl. Tab. 6-2) am Ethen-Umsatz orientiert. Der Anstieg der Ethen-Empfindlichkeit unter Sauerstoff-Ausschluss mit zunehmender Temperatur lässt sich durch die Zunahme der Kohlenstoffablagerungen und des daraus resultierenden Reduktionsgrads erklären. Genau wie die Acetaldehyd-Umsetzung repräsentiert die Ethen-Reaktion einen Teil der ablaufenden Prozesse der Ethanol-Gassensorik, nämlich den Beitrag der Totaloxidation. Letztendlich zeigt die Ethen-Sensorik, dass bei niedrigen Temperaturen (190°C) nicht die Umsatzmenge oder Totaloxidation für die Empfindlich-

keit entscheidend ist, sondern die Adsorbate und deren Verweildauer auf der Sensoroberfläche. Bei höheren Temperaturen gewinnt die Totaloxidation an Beitrag, da der Gasumsatz zu CO_2 zunimmt.

Erwähnenswert ist auch noch, dass bei der Ethanol-Reaktion nicht nur die Reaktionswege über das Acetat bzw. den Kohlenstoff zur In_2O_3 -Reduktion führen, sondern auch die anderen Mechanismen aus Abb. 6-18. Dies wird deutlich beim Vergleich des Reduktionsgrads bei 190 und 325°C unter Sauerstoff-Ausschluss (siehe Abb. 6-22), wo der Trend beim Acetaldehyd und Ethen gleich ist, während er sich beim Ethanol unterscheidet.

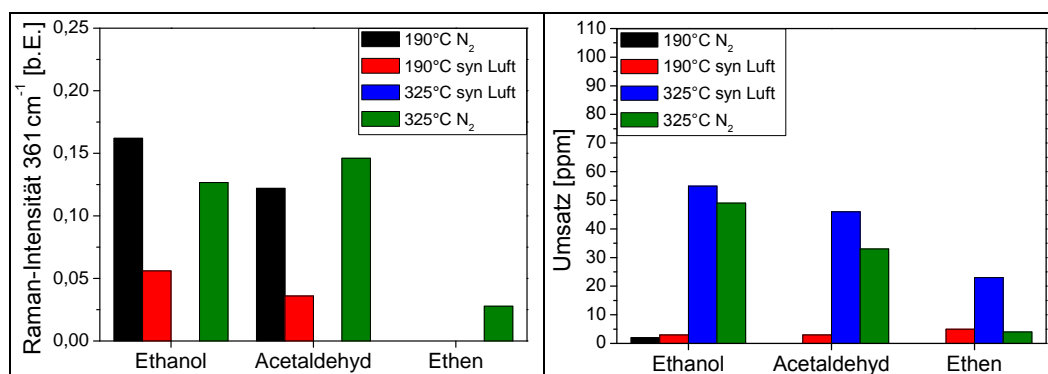


Abbildung 6-22: Vergleich des In_2O_3 -Reduktionsgrads anhand der Intensität der Raman-Bande bei 361 cm^{-1} und der Umsatzrate bei der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol, Ethen und Acetaldehyd aus Abb. 6-19, 6-20 und 6-21 (Raman-Intensität der Bande 361 cm^{-1} wurde normiert auf die Bande bei 307 cm^{-1} und um die Intensität in N_2 bzw. syn Luft korrigiert; Umsatzwerte wurden berechnet aus Anhang A.2 Tab. T-1).

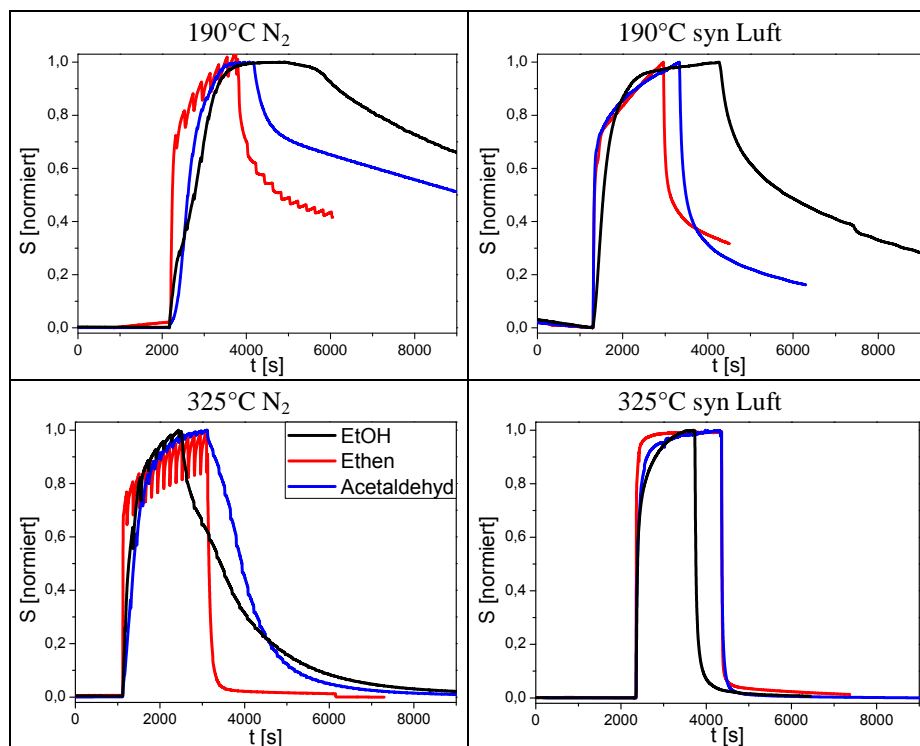


Abbildung 6-23: Vergleich des In_2O_3 -Gassensorverhaltens aus Abb. 6-19, 6-20 und 6-21 in Abhängigkeit der Gasatmosphäre (schwarz: in 250 ppm Ethanol; rot: in 250 ppm Ethen; blau: in 250 ppm Acetaldehyd).

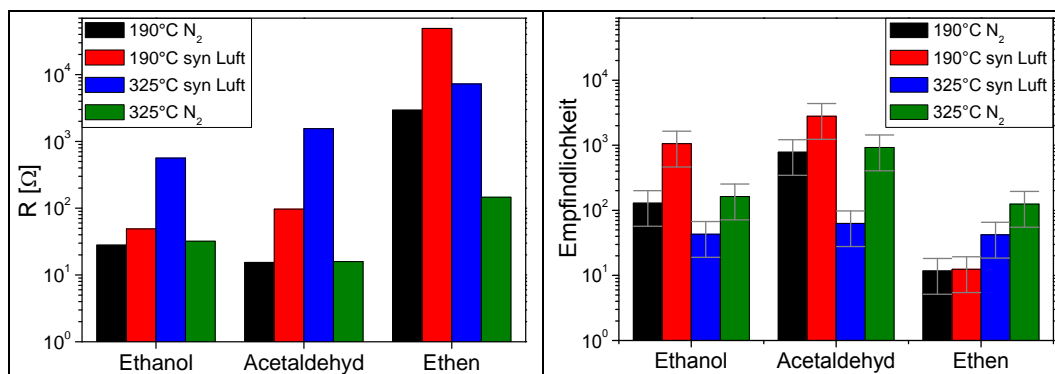


Abbildung 6-24: Vergleich des elektrischen Widerstands und der Sensorempfindlichkeit des In_2O_3 -Gassensors aus Abb. 6-19, 6-20 und 6-21 in Abhängigkeit der Gasatmosphäre (Werte siehe Anhang A.2 Tab. T-2).

6.2 Einfluss von H₂O und CO₂

Da Metalloxidgassensoren in der Regel an Luft betrieben werden, ist die Untersuchung des Einflusses von Wasser und Kohlenstoffdioxid bei der Ethanol-Gassensorik wichtig, um den Gassensormechanismus an Luft zu verstehen. Luft enthält je nach Ort und Jahreszeit ca. 360 ppm CO₂ [Möl03]. In geschlossenen Räumen kann die CO₂-Konzentration je nach Anzahl, Aufenthaltsdauer und Aktivität der anwesenden Personen sogar eine Größenordnung höher liegen [Mier]. Der Wasseranteil in der Luft variiert ebenfalls und wird gewöhnlich für die jeweilige Temperatur und den Luftdruck als Prozentsatz an relativer Luftfeuchtigkeit (engl.: *relative humidity*, %RH; Verhältnis des Wasserdampfgehalts zum maximal möglichen Wasserdampfgehalt) angegeben. Die Zudosierung des Wassers erfolgte über einen Sättiger (vgl. Kap. 3.5). Um den Einfluss des CO₂ und H₂O auf die Ethanol-Gassensorik des In₂O₃-Sensors zu studieren, wurde wie in Kap. 6.1 die Gaszusammensetzung und Temperatur variiert.

6.2.1 Gassensorik

Sowohl das CO₂ als auch das H₂O zeigen ein reduzierendes Verhalten auf In₂O₃-Gassensoren, da der elektrische Sensorwiderstand bei ihrem Kontakt sinkt [Pri07, Kle95, Liu10]. Die CO₂-Empfindlichkeit von reinem Indiumoxid ist laut Literatur [Pri07] sehr gering, was durch die nachfolgenden eigenen Messungen bestätigt werden konnte. Mittels DRIFTS beobachteten Prim *et al.* als Mechanismus der Reaktion von CO₂ mit CaO dotiertem In₂O₃ die Bildung von Carbonat bzw. die Reaktion des Carbonats mit CO₂ und Hydroxylgruppen bzw. Wasser zu Bicarbonat. Dabei bewirkt das Bicarbonat eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. Wasser begünstigt folglich die CO₂-Gassensorik. Marsal *et al.* untersuchten ebenfalls mit Hilfe von DRIFTS die Reaktion von CO₂ mit Lanthan-dotiertem SnO₂, wobei sie die reversible Bildung von Carbonat beobachteten. Das Carbonat kann durch die Reaktion von CO₂ mit Oberflächensauerstoffionen entstehen. Feuchtigkeit erhöhte die CO₂-Empfindlichkeit aufgrund der raschen Bildung von La₂(CO₃)_x(OH)_{2(3-x)} [Mar03].

Für die Erklärung der Wasser-Gassensorik wurden in Kap. 2.2.2.4 verschiedene Ansätze vorgestellt (Ionisierung von Hydroxylgruppen mit beinhaltendem Gittersauerstoff, Bildung von Sauerstofffehlstellen durch Änderung der Bindungssituation der den Gittersauerstoff beinhaltenden Hydroxylgruppe, Wechselwirkungseffekte der Hydroxylgruppen mit weiteren Oberflächenspezies, Austausch von adsorbiertem Sauerstoff durch Hydroxylgruppen [Bar01]). Allen gemeinsam ist die Ausbildung von Hydroxylgruppen auf der Sensoroberfläche. Die Nutzung von reinem Indiumoxid als Feuchtigkeitssensor wurde bereits in der Literatur [Liu10] durch Impedanzmessung der Wasserstoffionenleitfähigkeit demonstriert: Nach der Wasser-Chemisorption erfolgt die H⁺-Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur über einen Sprung-Mechanismus (engl.: *hopping*) auf der Sensoroberfläche (vgl. Kap. 2.2.1.4). Auf der chemisorbierten Schicht kann Wasser physisorbieren. Mit zunehmender relativer Feuchtigkeit physisorbieren immer mehr Wasserschichten bis hin zur Kondensation in den Hohlräumen zwischen den Partikeln. Die H⁺-Ionen können sich leicht durch die physisorbierten Wasser-Schichten bewegen. Sobald die Feuchtigkeit abfällt, desorbieren die physisorbierten Wasserschichten wieder.

Bezüglich der Ethanol-Gassensorik berichtet die Literatur [Med00, Ill13] von einer Verschlechterung der Ethanol-Empfindlichkeit von Metalloxidgassensoren, wenn Feuchtigkeit hinzugefügt wird. Die verminderte Ethanol-Sensitivität in feuchter Atmosphäre wird von einer verbesserten Stabilität und Reversibilität begleitet. Es wurden zwei Erklärungen für dieses Verhalten vorgeschlagen: (1) Die Blockierung der Reaktionszentren durch Hydroxylgruppen verhindert die Bildung von verbrückten Spezies aus der Ethanol-Disso-

ziation. (2) Die Wassermoleküle konkurrieren mit den adsorbierten Spezies, was die katalytische Oxidation des Ethanols zu Acetaldehyd erschwert.

Da in Kap. 6.1 gezeigt wurde, dass der Sauerstoff einen gravierenden Einfluss auf das Sensorverhalten hat, wurde der Einfluss von CO_2 und H_2O auf die Ethanol-Gassensorik mit und ohne Sauerstoff untersucht. Deshalb zeigt Abb. 6-25 (links) den CO_2 und H_2O -Einfluss auf die Ethanol-Sensorik in Abhängigkeit der Temperatur ohne Sauerstoff. Im Fall von Abb. 6-25 (rechts) wurde zusätzlich Sauerstoff hinzugefügt. Da die Messungen nicht an ein und demselben In_2O_3 -Gassensor durchgeführt wurden, wurde nur der allgemeine Trend betrachtet. Danach wirkt sich das CO_2 oder H_2O nicht so stark auf die Ethanol-Gassensorik aus wie der Sauerstoff. Die in Abb. 6-3 beobachteten Temperaturverläufe des elektrischen Widerstands in Ethanol-Atmosphäre konnten demnach bestätigt werden. Um den Einfluss des Wassers und Kohlenstoffdioxids auf die Ethanol-Empfindlichkeit zu studieren, wurden Zyklisierungsmessungen durchgeführt (siehe Kap. 6.2.4).

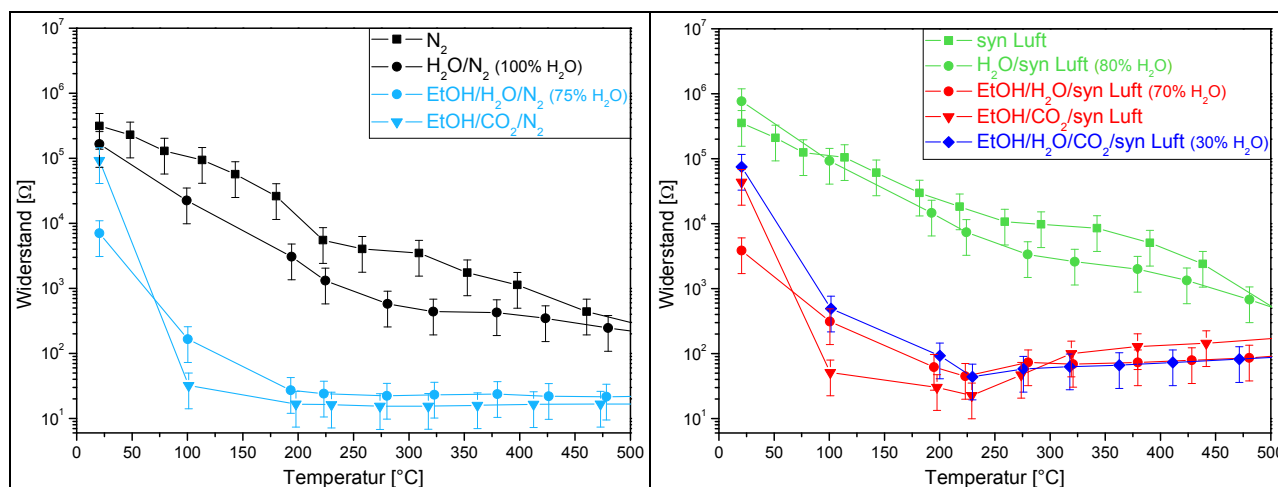


Abbildung 6-25: In_2O_3 -Sensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und Gasatmosphäre (Gasfluss: 40 ml_m/min; $c(\text{Ethanol})_{\text{CO}_2} = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{Ethanol})_{\text{H}_2\text{O}} > 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; syn Luft = 80% N_2 + 20% O_2 ; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; (Originalmessdaten siehe Anhang A.1 Abb. A-14)).

6.2.2 Analyse des In_2O_3 und der Adsorbate

Simultan zu den Widerstandsmessungen in Abb. 6-25 wurden Raman-Messungen durchgeführt (siehe Abb. 6-26), um Unterschiede zu den in Kap. 6.1.2 gefundenen Effekten (vgl. Tab. 6-3) zu identifizieren. Durch die Zugabe von CO_2 oder H_2O wurden in Ethanol-Atmosphäre keine Raman-Signale beobachtet, die nicht auch bereits in Kap. 6.1.2 nachgewiesen wurden. Es wurden lediglich Unterschiede in der Größe der sich durch die Ethanol-Reaktion ändernden Raman-Banden festgestellt. Durch die Zyklisierungsmessungen kann dies besser verdeutlicht werden als durch die temperaturabhängigen Messungen (vgl. Abb. 6-27 und 6-28). Im Fall der temperaturabhängigen Raman-Messungen war das sehr ausgeprägte Kohlenstoffsignal in $\text{EtOH}/\text{CO}_2/\text{N}_2$ auffällig. Hingegen war das Kohlenstoffsignal in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ gering, da sich wahrscheinlich Sauerstoffverunreinigungen im Leitungssystem befanden. Alternativ könnte das H_2O die Bildung des Kohlenstoffs verringern oder dessen Wegoxidation von der Oberfläche begünstigen (vgl. CO_2 - und CH_4 -Signal in Abb. 6-29). In $\text{EtOH}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ und $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$ traten bei niedrigen Temperaturen (20°C und $\sim 100^\circ\text{C}$) Unterschiede im CH-Bandenbereich auf, da die Anwesenheit von Wasser die relative Intensität der Raman-Bande bei 2872 cm^{-1} stark begünstigt bzw. die Intensität der anderen CH-Banden vermindert.

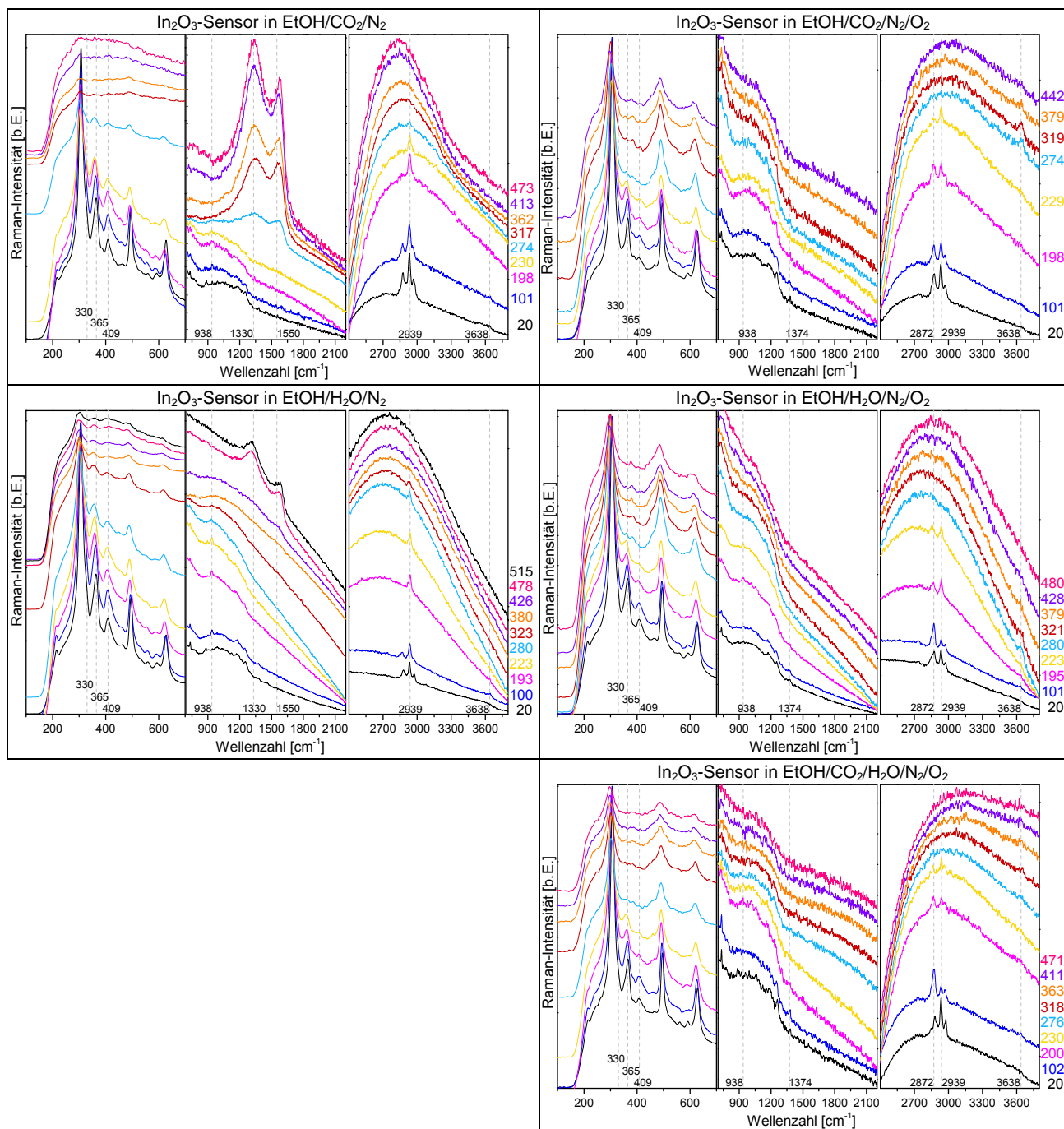


Abbildung 6-26: Normierte Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors in Abhängigkeit der Temperatur [°C] und Gasatmosphäre ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-25).

Mit Hilfe der *operando* Zyklisierungsmessungen am In_2O_3 -Gassensor in Abhängigkeit der Gasatmosphäre wurden die Änderungen des Indiumoxidsensormaterials und der Oberflächenspezies bei 200 und 325°C untersucht. Dazu sind repräsentative Raman-Spektren in Abb. 6-27 und 6-28 dargestellt. Die Auswirkung der Behandlung des In_2O_3 -Gassensors mit Sauerstoff-, Wasser- oder Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre auf das In_2O_3 -Raman-Spektrum ist gering. Da weder bei 200°C noch bei 325°C Carbonat-Banden (1063 cm^{-1} ($\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$) [Fro10]) detektiert wurden, konnte der in Kap. 6.2.1 beschriebene Mechanismus der CO_2 -Gassensorik von In_2O_3 bei diesen Temperaturen nicht nachgewiesen werden. Im Fall der Behandlung des In_2O_3 mit Wasserdampf deuteten die Raman-Spektren eine Zunahme der Hydroxylgruppenkonzentration und eine Änderung des Verhältnisses der Raman-Intensitäten der beiden Hydroxylbanden zu Gunsten der

niederenergetischen Hydroxylbande an. Allerdings zeigten weitere Raman-Messungen, dass diese Effekte nicht zu 100% reproduzierbar waren.

In Anwesenheit von Ethanol ist anhand der Raman-Spektren neben einem variierenden reduzierten In_2O_3 -Zustand ein Einfluss des Trägergases auf die CH-Banden erkennbar. Unabhängig vom CO_2 und H_2O wurde in Abwesenheit von Sauerstoff (wie in Kap. 6.1.2) bei 200°C nur Acetat gefunden. Bei O_2 -Zugabe war die Raman-Intensität der neuen CH-Bande bei 2868 cm^{-1} von der Wasser-Konzentration abhängig (siehe Abb. 6-27). Auch die Raman-Intensität der niederenergetischen Hydroxylbande bei 3640 cm^{-1} war von der Anwesenheit von Feuchtigkeit abhängig. Hingegen zeigten die Raman-Spektren bei 325°C eher Unterschiede in Abwesenheit von Sauerstoff, denn die Kohlenstoff-Signale waren nur in Anwesenheit von CO_2 ansatzweise erkennbar (siehe Abb. 6-28).

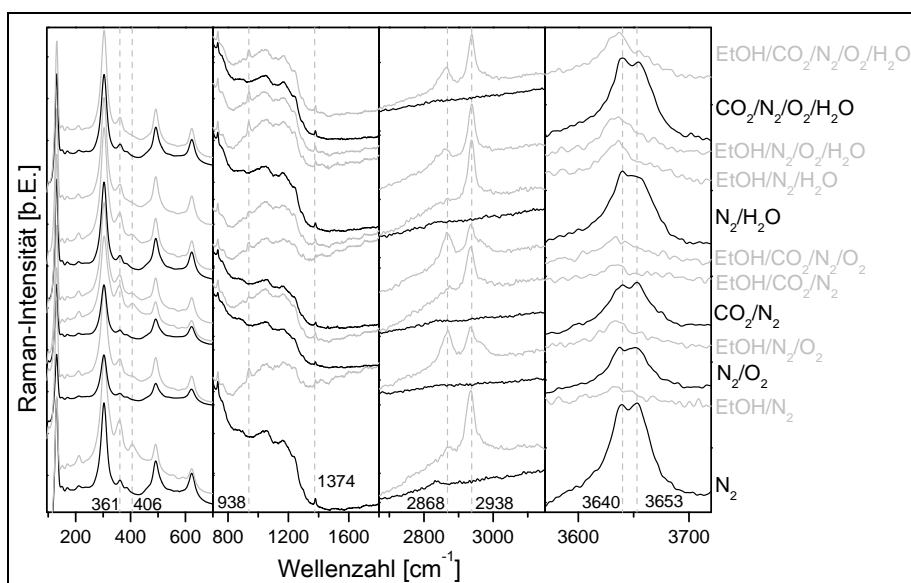


Abbildung 6-27: Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors bei 200°C in Abhängigkeit der Gasatmosphäre ($c(\text{EtOH}) = 250\text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500\text{ ppm}$; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: $40\text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1\text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6\text{ mW}$; Raman-Messzeit: $1 \times 100\text{ s}$; Messreihenfolge: von unten nach oben).

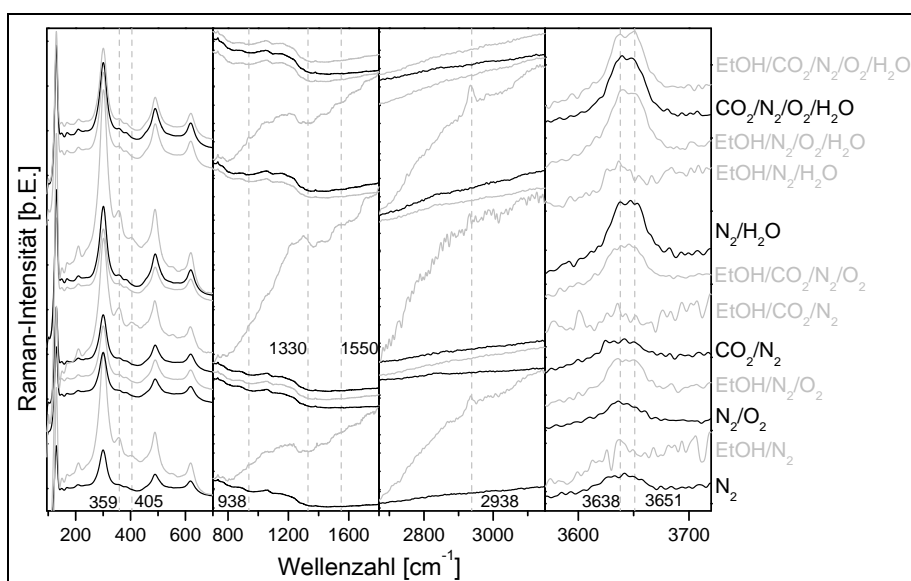


Abbildung 6-28: Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors bei 325°C in Abhängigkeit der Gasatmosphäre ($c(\text{EtOH}) = 250\text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500\text{ ppm}$; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: $40\text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1\text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6\text{ mW}$; Raman-Messzeit: $1 \times 200\text{ s}$; Messreihenfolge: von unten nach oben).

6.2.3 Analyse der Gasprodukte

Die Gasprodukte wurden simultan zu den temperaturabhängigen Widerstandsmessungen in Abb. 6-25 mittels FTIR-Spektroskopie analysiert (siehe Abb. 6-29). Verglichen mit Abb. 6-13 wirkt sich die Anwesenheit von CO_2 nicht besonders auf die Gasprodukte der Ethanol-Reaktion mit dem In_2O_3 -Gassensor aus. Im Gegensatz dazu führte die H_2O -Zugabe in Abwesenheit von Sauerstoff bei hohen Temperaturen zu einem Anstieg der Konzentration des Aceton- und Methangasprodukts auf Kosten des Acetaldehyds (vgl. Gl. 6-1, 6-6 und 6-7). In O_2 -Präsenz war der H_2O -Einfluss auf die Ethanol-Reaktion eher gering, da Ethen nicht mehr nachgewiesen werden konnte, wobei sich die Auswertung des Ethen-Signals in Anwesenheit eines hohen Wasseranteils aufgrund der Signalüberlagerung als schwierig gestaltete.

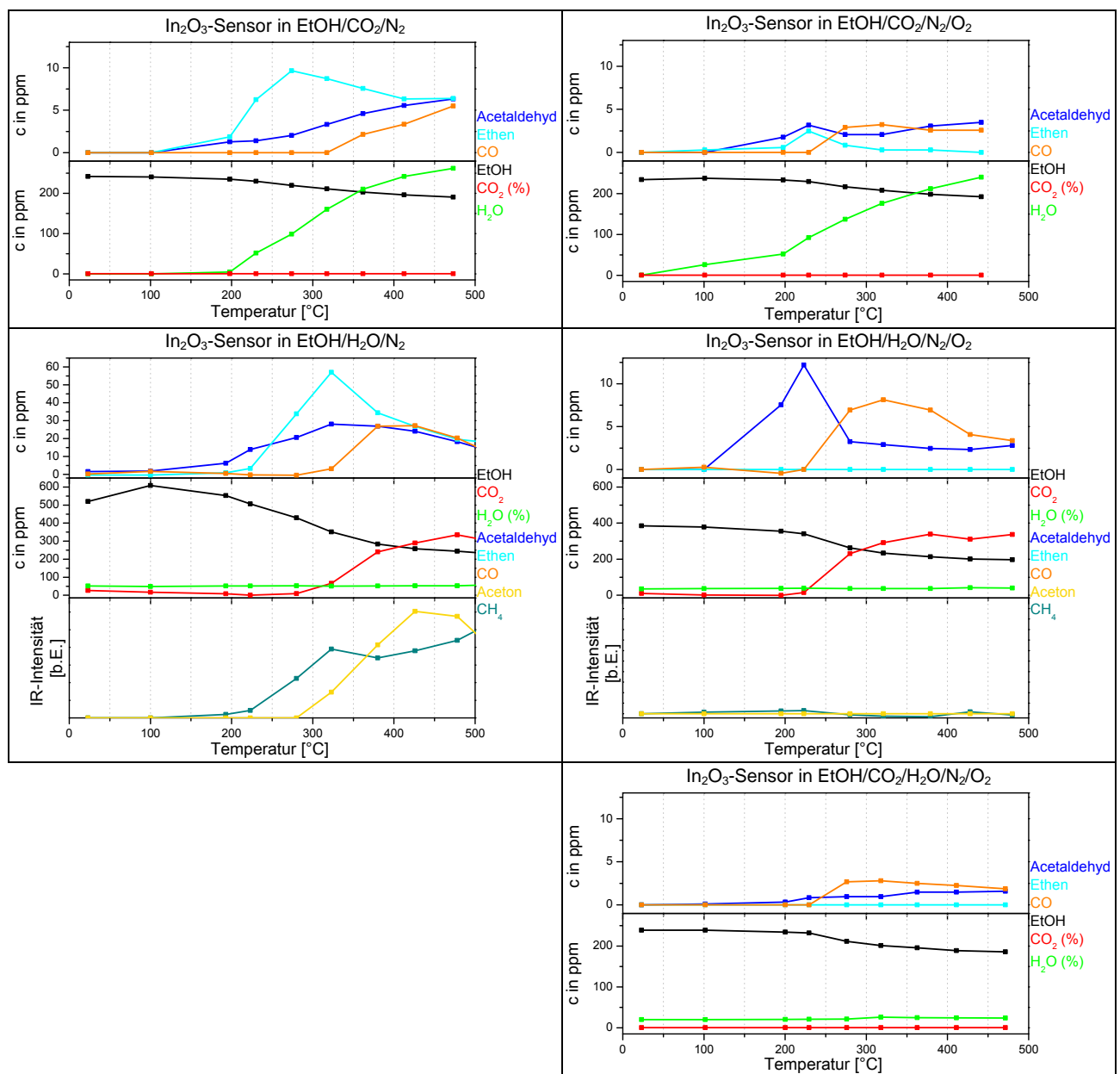


Abbildung 6-29: Umsetzung des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol in Abhängigkeit der Temperatur und des Trärgases (Gasfluss: 40 ml_n/min; $c(\text{Ethanol})_{\text{CO}_2} = 250$ ppm; $c(\text{Ethanol})_{\text{H}_2\text{O}} > 250$ ppm; $c(\text{CO}_2) = 2500$ ppm; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-25 und Abb. 6-26).

6.2.4 Korrelation von Sensorik, Sensormaterial, Adsorbaten und Gasprodukten

Im Fall der *operando* Zyklisierungsmessungen am In_2O_3 -Gassensor in Abhängigkeit der Gasatmosphäre wurde (wie in Kap. 6.1.4) ein zeitlicher Vergleich aufgestellt. Dabei zeigt Abb. 6-30 den Einfluss der Trägergaszusammensetzung (N_2 , O_2 , H_2O , CO_2) auf den elektrischen In_2O_3 -Sensorwiderstand bei 200°C und dient als Referenz zur Ethanol-Reaktion in den verschiedenen Trägergaszusammensetzungen (siehe Abb. 6-31). In Abb. 6-32 ist der zeitliche Vergleich der Ethanol-Reaktion in Anwesenheit der verschiedenen Trägergaszusammensetzungen bei 325°C dargestellt. Die dazugehörigen Konzentrationen der bei der Ethanol-Umsetzung gefundenen Gasprodukte sind in Tab. T-3 (Anhang A.2) zusammengefasst. Tab. T-4 (Anhang A.2) gibt die elektrischen Gleichgewichtswiderstände in Abhängigkeit der Gasatmosphäre wieder.

Wie in Abb. 6-30 zu sehen ist, ist die Empfindlichkeit des In_2O_3 -Gassensors auf O_2 , CO_2 und H_2O gering im Vergleich zur Ethanol-Empfindlichkeit. Der elektrische Widerstand in synthetischer Luft ist bei 200°C reproduzierbar (vgl. gestrichelte Linie), wohingegen der Widerstand in Stickstoff von der Vorgeschichte bzw. den Verunreinigungen im Leitungssystem abhängig ist und folglich variiert. Im Gegensatz zur CO_2/N_2 -Sensorreaktion scheint die $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Reaktion ohne Sauerstoff reversibel zu sein. Auch die Form des Widerstandsverlaufs in CO_2/N_2 weicht im Vergleich zur O_2 -, H_2O - und Ethanol-Gassensorik ab. Dieser im Vergleich zur Literatur [Pri07] ungewöhnliche Widerstandsverlauf in CO_2 war reproduzierbar und könnte eine Folge des Aufbaus (Massenflussregler) bzw. der Feuchtigkeit im Leitungssystem sein. Denn wie in Kap. 6.2.1 beschrieben, steigt die CO_2 -Empfindlichkeit in Anwesenheit von Feuchtigkeit, und die Analyse der Gasphase zeigte beim Umschalten auf CO_2/N_2 kurzzeitig einen Anstieg des Wassersignals. Des Weiteren kann bei der Zufuhr von $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ von Temperaturschwankungen ausgegangen werden, die sich auf den Widerstand auswirken (vgl. Kap. 3.4.1.2). Gegenüber $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2$ wies der Gassensor keine Empfindlichkeit auf, da sich die oxidierende Wirkung des O_2 und die reduzierende Wirkung des $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ offenbar ausglich. Der leichte Widerstandsabfall nach dem Zurückschalten auf N_2 lässt sich durch die unterschiedlichen Abklingzeiten der Konzentrationen des CO_2 , H_2O und O_2 im Rohrleitungssystem erklären, da der Widerstand mit der Zeit wieder zunimmt.

Im Fall der simultan aufgenommenen Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors wurden die Hydroxylbanden und die In-O-In-Phononenbande auf Änderungen in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung untersucht. Allerdings lagen mögliche Intensitätsänderungen der Raman-Banden im Bereich der generellen Signalschwankungen. Die Messdaten könnten in Anwesenheit von Feuchtigkeit auf eine kleine Abnahme der höherenergetischen Hydroxylbande (Hydroxyl 2) hindeuten, wobei dies kein Konzentrationseffekt sein muss, sondern möglicherweise aus der Wechselwirkung der chemisorbierten Hydroxylgruppen mit weiteren physisorbierten Wasserschichten resultieren könnte. In den simultan gemessenen FTIR-Gasphasenspektren wurde jeweils die CO_2 - und H_2O -Konzentration bestimmt. Der Verlauf des CO_2 - und H_2O -Signals zeigt das Ausmaß der Verunreinigungen im Rohrleitungssystem, wobei diese ohne den Einbau des Sättigers geringer waren. Außerdem befand sich die CO_2 -Empfindlichkeit im Sättigungsbereich, da die Erhöhung der Konzentration von 2500 ppm auf 10000 ppm keine Änderung des Widerstands bewirkte.

Abb. 6-31 zeigt den Einfluss der Trägergaszusammensetzung auf die Ethanol-Gassensorik des In_2O_3 -Gassensors bei 200°C, da die Ethanol-Konzentration jeweils konstant gehalten wurde und das Trägergas in der Reihenfolge N_2 , N_2/O_2 , CO_2/N_2 , $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ variiert wurde. Zur Regeneration wurde der In_2O_3 -Gassensor (im Gegensatz zur Messung in Abb. 6-19) nach bzw. vor jedem Ethanol-Zyklus bei 480°C in synthetischer Luft ausgeheizt, was allerdings nichts an den in Ethanol gefundenen spektroskopischen Effekten änderte. Wie bereits in Kap. 6.2.2 erwähnt, führt die Variation des Träger-

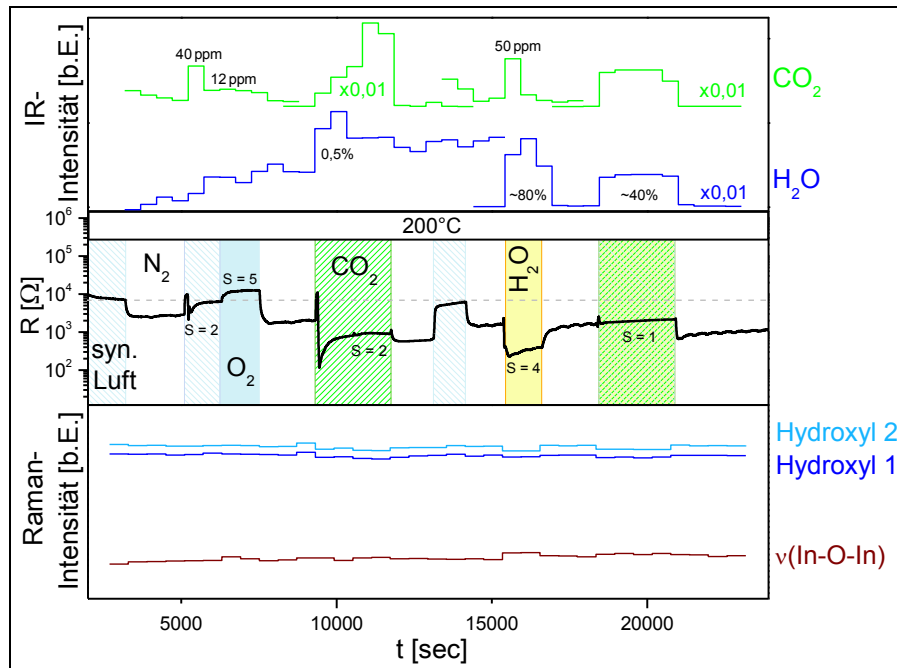


Abbildung 6-30: Zeitlicher Vergleich der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit O_2 , CO_2 , H_2O bei 200°C (S = Sensorempfindlichkeit bezogen auf R_{N_2} ; $c(\text{CO}_2) = 2500\text{--}10000$ ppm; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: $40 \text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: $1 \times 150 \text{ s}$ ($\times 4 = 600 \text{ s}$)).

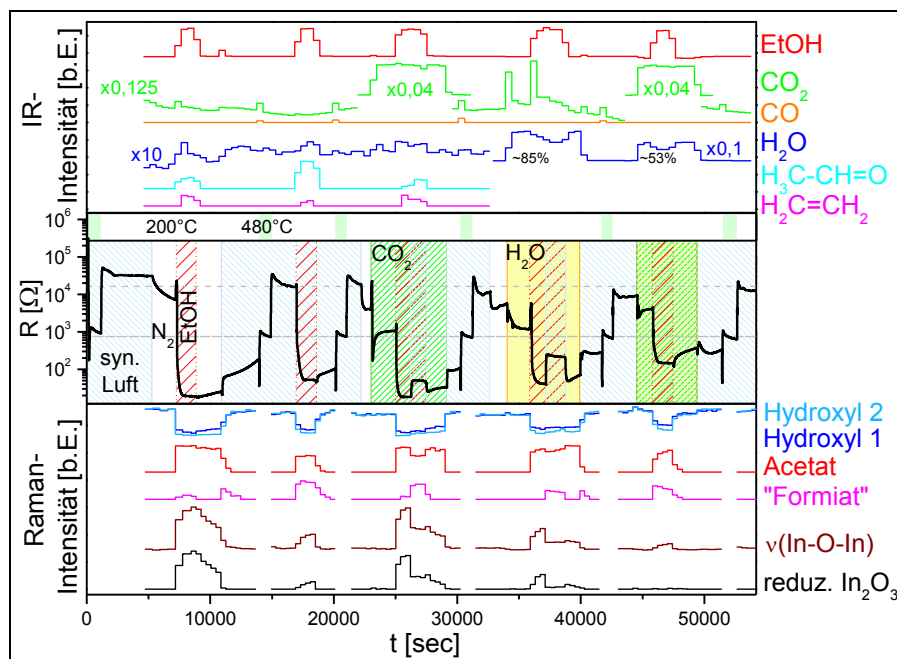


Abbildung 6-31: Zeitlicher Vergleich der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol bei 200°C ($c(\text{EtOH}) = 250$ ppm; $c(\text{CO}_2) = 2500$ ppm; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: $40 \text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: $1 \times 100 \text{ s}$ ($\times 4 = 400 \text{ s}$); Raman-Spektren: siehe Abb. 6-27).

gases nicht zu anderen Effekten in den Raman-Spektren, sondern beeinflusst lediglich die Konzentration der Änderungen. Die qualitativen Ergebnisse der Raman-Messungen während der Ethanol-Zyklen in Stickstoff und synthetischer Luft unterschieden sich nicht von denen in Abb. 6-19 bei 190°C . Die $\text{EtOH}/\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Gas-sensorik lieferte vergleichbare Raman-spektroskopische Resultate wie in EtOH/N_2 . Auch die Raman-Messungen in $\text{EtOH}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ und $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ wiesen Ähnlichkeiten auf, mit der Ausnahme, dass in Anwesenheit von CO_2 ein etwas größerer reduzierter Zustand beobachtet werden konnte. Die Zugabe von Wasser

während der Ethanol-Gassensorik führte sowohl beim In_2O_3 -Reduktionsgrad als auch bei den Adsorbaten zu stärkeren Abweichungen: Verglichen mit $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ war der Acetat-Anteil in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$ größer und der „Formiat“-Anteil geringer. Außerdem wies die niederenergetische Hydroxylbande (Hydroxyl 1) in Anwesenheit von Feuchtigkeit während der Ethanol-Gassensorik eine höhere Intensität auf als ohne Feuchtigkeit. Sowohl ohne als auch in Sauerstoff-Anwesenheit verringerte die Zugabe von Feuchtigkeit während der Ethanol-Reaktion den Reduktionsgrad des Indiumoxids. Als mögliche Erklärungen dafür, wären eine geringere Konzentration der Ethanol-Chemisorbate, eine Reoxidation des In_2O_3 durch das H_2O und eine Beeinflussung des Ethanol-Reaktionswegs denkbar. Die Konzentration der Ethanol-Chemisorbate wird nicht als ausschlaggebend angesehen, da die Acetat-Bandenintensität nach dem Umschalten von $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$ auf $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ mit den anderen Zyklen in EtOH/N_2 vergleichbar ist, aber der In_2O_3 -Reduktionsgrad nicht. Auch die Tatsache, dass die Adsorbatsignale während der Ethanol-Reaktion in Anwesenheit von Feuchtigkeit im Vergleich zur H_2O -Abwesenheit etwas geringer waren, erklärt nicht den wesentlich schwächeren In_2O_3 -Reduktionsgrad. Die Begünstigung des Acetat-Reaktionswegs durch das H_2O liefert auch keine Erklärung. Laut Literatur [Bie10] kann reduziertes Indiumoxid durch Wasser bei hohen Temperaturen (ab $\sim 230^\circ\text{C}$) partiell reoxidiert werden. Die vergleichsweise höhere Intensität der Hydroxyl-Bande 1 könnte ein Hinweis auf die Feuchtigkeits-induzierte Reoxidation des In_2O_3 sein. (Dass die reine H_2O -Gassensorik des In_2O_3 -Sensors ein reduzierendes Verhalten des H_2O zeigt, wird nicht als Widerspruch zur partiellen Reoxidation von reduziertem In_2O_3 in Anwesenheit von Feuchtigkeit angesehen, da es für Wasser verschiedene Reaktionswege gibt (reduzierend: siehe Kap. 2.2.2.4, oxidierend: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- + \text{V}_\text{O} = \text{O}_\text{O}^{2-} + \text{H}_2$ [Hae98])). Die Simulation der Ethanol-Gassensorik in Luft (Zyklus $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$) war bezüglich der Raman-Ergebnisse am vergleichbarsten mit dem Zyklus in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$.

Die Analyse der simultan aufgenommenen FTIR-Spektren zeigte deutlich das Ausmaß der Verunreinigungen im Rohrleitungssystem (z.B. ~ 40 ppm CO_2 , < 30 ppm EtOH), wobei diese durch den Einbau des Sättigers aufgrund der weiteren Leitungsverzweigungen größer waren als bei den Messungen in Kap. 6.1, die ohne Sättiger im Leitungssystem durchgeführt wurden. Im Fall der Feuchtigkeitszugabe war die Luft-Verunreinigung noch höher (z.B. < 100 ppm CO_2), da durch das Stickstoff-Spülen des Sättigers vor der Messung nicht die gesamte Luft entfernt wurde. Die Auswertung der Gasprodukte Ethen und Acetaldehyd war in Anwesenheit von Feuchtigkeit aufgrund der Signalüberlagerung und der geringen Produktkonzentration nicht möglich. Gemäß Kap. 6.2.3 wirkte sich die CO_2 -Zugabe bei der Ethanol-Umsetzung kaum auf die Gasprodukte aus. Im Fall der ersten drei Ethanol-Zyklen in Abb. 6-31 war die Ethen-Konzentration je nach Anwesenheit von Sauerstoff vergleichbar (siehe auch Tab. T-3 (Anhang A.2)). Hingegen variierte die Acetaldehyd-Konzentration innerhalb der Fehlergrenzen, wenn CO_2 hinzugefügt wurde. Dennoch konnte der Trend des Acetaldehyd-Anstiegs in Anwesenheit von O_2 auch beim dritten Ethanol-Zyklus bestätigt werden.

Der elektrische Sensorwiderstand in synthetischer Luft war bei 200 und 480°C einigermaßen reproduzierbar. Abweichungen bei der Temperatureinstellung könnten eine mögliche Ursache für die leichte Variation des Widerstands sein. Die Verlaufsform des elektrischen Widerstands während der Ethanol-Gassensorik wurde nicht verglichen, da der Einfluss des Messaufbaus (bzw. des Sättigers) unbekannt ist. Um die Ethanol-Gassensorik in Abhängigkeit des Trägergases zu vergleichen, ist der Gleichgewichtswiderstand und die Ethanol-Empfindlichkeit in Abb. 6-33 zusammengefasst. Demnach wirkt sich das CO_2 bei 200°C nicht besonders auf die Ethanol-Empfindlichkeit aus. Im Gegensatz dazu verringert Feuchtigkeit die Ethanol-Sensitivität. Diese Beobachtung ist konform mit der in Kap. 6.2.1 beschriebenen Literatur. Genau wie die Raman-Ergebnisse war die Empfindlichkeit in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ mit der in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$ am vergleichbar-

sten. Zusammengefasst beeinflusst das Trägergas die Ethanol-Empfindlichkeit folgendermaßen: $O_2 > H_2O > CO_2$. Konsistent dazu variierten auch die Unterschiede in den Raman-Spektren.

Bei 325°C wurden ebenfalls Ethanol-Zyklisierungsmessungen in Abhängigkeit der Trägergasatmosphäre durchgeführt. Der zeitliche Vergleich der Raman-, FTIR- und Widerstandsmessungen ist in Abb. 6-32 dargestellt. Im Fall der Raman-Spektren wurde im Gegensatz zu Abb. 6-19 in EtOH/N₂ kein Kohlenstoff nachgewiesen. Dies ist auf die größere Laserwellenlänge und die daraus resultierende geringere Temperaturerhöhung zurückzuführen (vgl. Kap. 5.3). Dementsprechend wurden stattdessen Acetat-Banden und die Abnahme der Hydroxylgruppenintensität beobachtet. Damit einhergehend war die schwache Reduktion des In₂O₃. Die Effekte waren geringer als bei 200°C (Abb. 6-31), so dass von der beginnenden Zersetzung zu Kohlenstoff ausgegangen werden kann, auch wenn diese nicht in den Raman-Spektren nachgewiesen werden konnte. In Anwesenheit von EtOH/N₂/O₂ waren die Raman-Ergebnisse vergleichbar mit denen in Abb. 6-19. Ebenso verhielt es sich in Ethanol/Sauerstoff-Atmosphäre, wenn CO₂ und/oder H₂O präsent waren. Die Zugabe von CO₂ während der Ethanol-Gassensorik führte unter Sauerstoff-Ausschluss in den Raman-Spektren zu einem schwachen Kohlenstoff-Signal. Davon abgesehen waren die Spektren vergleichbar mit denen in EtOH/N₂ bzw. EtOH/N₂/O₂. Feuchtigkeit bewirkte keine gravierenden Abweichungen der Raman-Spektren während der Ethanol-Gassensorik.

Im Fall der FTIR-Analyse wurden bei den ersten zwei Zyklen keine gravierenden Unterschiede im Vergleich zu Abb. 6-19 festgestellt. Die Konzentrationen der Gasprodukte der beiden Abbildungen sind nicht vergleichbar, da die In₂O₃-Sensorschicht bzw. Menge nicht reproduzierbar war (vgl. Kap. 5.2). Die Auswirkung des CO₂ bzw. der Feuchtigkeit auf die Ethanol-Umsetzung bzw. die Gasprodukte lag innerhalb der Fehlergrenzen. Der Ethanol-Umsatz war bei allen Ethanol-Zyklen relativ vergleichbar (siehe Tab. T-3 (Anhang A.2)). Demnach ist die geringere Acetaldehyd-Konzentration in Anwesenheit von Feuchtigkeit entweder ein Effekt des Auswertefehlers oder der Folgeumsetzung des Acetaldehyds zu Aceton (vgl. Kap. 6.2.3).

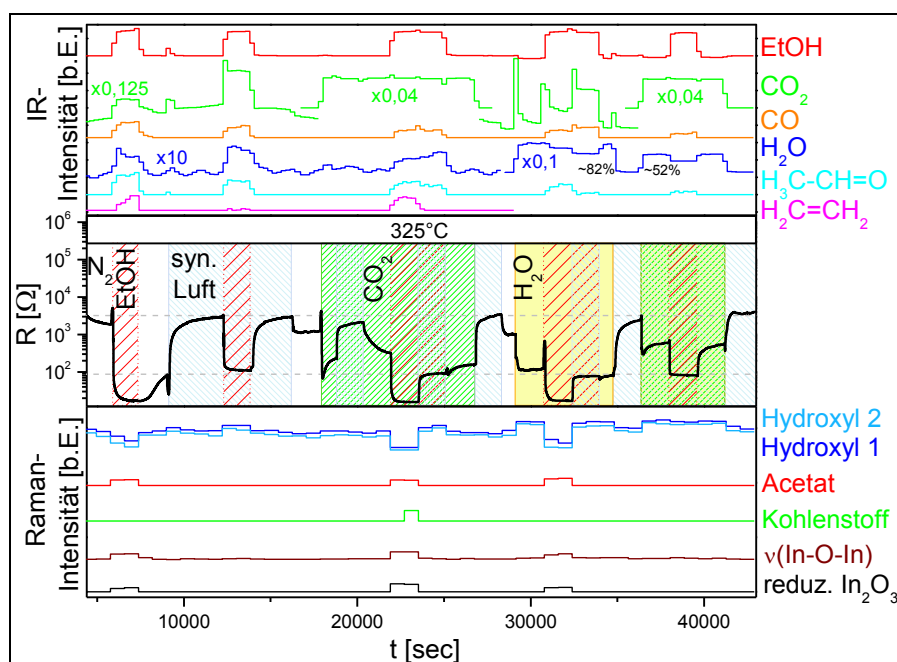


Abbildung 6-32: Zeitlicher Vergleich der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In₂O₃-Gassensors mit Ethanol bei 325°C ($c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: 40 ml_n/min; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: 1x200 s (x4 = 800 s); Raman-Spektren: siehe Abb. 6-28).

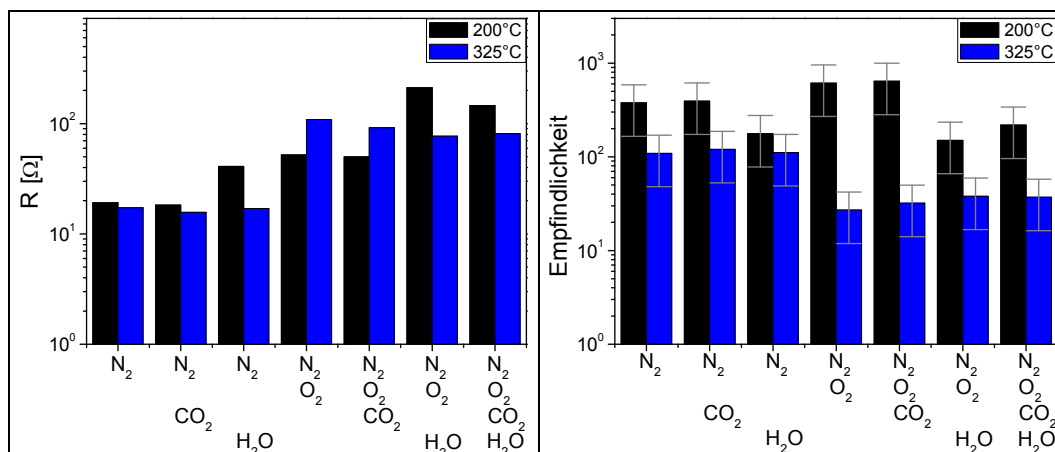


Abbildung 6-33: Vergleich des elektrischen Widerstands und der Sensorempfindlichkeit des In_2O_3 -Gassensors aus Abb. 6-31 und 6-32 in 250 ppm Ethanol und in Abhängigkeit der Trägergasatmosphäre (Empfindlichkeit bezogen auf R_{N_2} bzw. $R_{\text{N}_2/\text{O}_2}$; Werte siehe Anhang A.2 Tab. T-4).

In synthetischer Luft war der elektrische Sensorwiderstand bei 325°C nahezu reproduzierbar. Außerdem war die Ethanol-Gassensorik in Anwesenheit von Sauerstoff reversibel. Des Weiteren war in Ethanol unter Sauerstoff-Ausschluss (wie in Kap. 6.1.4.3) eine oszillierende Feinstruktur des elektrischen Widerstands erkennbar, was auf Kohlenstoffablagerungen hindeutet. Der Gleichgewichtswiderstand und die Empfindlichkeit in Ethanol ist in Abb. 6-33 zusammengefasst. Genau wie bei 200°C wirkt sich das CO_2 bei 325°C nicht sehr stark auf den Gleichgewichtswiderstand bzw. die Ethanol-Empfindlichkeit aus. Hingegen unterscheidet sich der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Ethanol-Gassensorik bei 200 und 325°C: Bei 325°C ist der Gleichgewichtswiderstand bzw. die Ethanol-Empfindlichkeit in EtOH/N_2 - und $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Atmosphäre vergleichbar. Bei Sauerstoff-Zugabe nimmt die Ethanol-Empfindlichkeit bei 325°C durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit sogar leicht zu, wohingegen sie bei 200°C stark abnahm. In $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ war die Gassensorik erneut der in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$ am ähnlichsten. Der Einfluss des Trägergases auf die Ethanol-Empfindlichkeit verhält sich also bei 325°C wie folgt: $\text{O}_2 \gg \text{H}_2\text{O} \sim \text{CO}_2$.

Anhand der *operando* Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol in Abhängigkeit der Trägergasatmosphäre konnte gezeigt werden, dass CO_2 kaum einen Einfluss auf die Ethanol-Gassensorik besitzt. Im Gegensatz dazu kann sich Feuchtigkeit auf die Ethanol-Empfindlichkeit auswirken. Aufgrund der *operando* Messergebnisse wird der In_2O_3 -Reduktionsgrad als Erklärung dafür angesehen: Bei 200°C war sowohl die Ethanol-Empfindlichkeit als auch der Reduktionsgrad durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit geringer. Hingegen war der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Ethanol-Empfindlichkeit und den Reduktionsgrad bei 325°C nicht sehr ausgeprägt. Die in der Literatur postulierten Erklärungen (siehe Kap. 6.2.1) für die Verschlechterung der Ethanol-Empfindlichkeit von Metalloxiden in Anwesenheit von Feuchtigkeit, konnten demnach für Indiumoxid nicht bestätigt werden. Denn die Bildung der verbrückten Spezies aus der Ethanol-Dissoziation wurde nicht wirklich durch das Wasser blockiert und der Einfluss der Wassermoleküle auf die katalytische Oxidation des Ethanols zum Acetaldehyd zeigte bei 325°C keinen Zusammenhang mit der Sensorempfindlichkeit.

6.3 Vergleich mit realen Messbedingungen (Luft)

6.3.1 Gassensorik

Das Ziel dieser Arbeit war es den Ethanol-Gassensormechanismus unter realen Betriebsbedingungen zu untersuchen. Dazu wurde die *operando* Spektroskopie unter kontrollierten Bedingungen eingesetzt, um reale Betriebsbedingungen für den In_2O_3 -Gassensor zu simulieren. Wie aber gezeigt wurde, kann sich die Simulation bzw. der *operando* Aufbau auf die gemessenen Daten auswirken (z.B. Gasfluss, Laser, Rohrleitungssystem). Deshalb wurden ebenfalls Gassensorik und Raman-Messungen unter realen Bedingungen bzw. Raumbedingungen durchgeführt, um einen Vergleich zu den simulierten Bedingungen zu haben. Dazu wurde der Gassensor ohne Gaszelle betrieben, während in seiner Nähe durch flüssiges Ethanol geleiteter Stickstoff in den Raum abgegeben wurde. Die Raumtemperatur und relative Feuchtigkeit (%RH) wurde über eine kommerzielle Wetterstation ($\pm 1^\circ\text{C}$; $\pm 3\%$ RH; TFA) abgelesen. In Abb. 6-34 sind die temperaturabhängigen Gleichgewichtswiderstände zusammengefasst. Der temperaturabhängige Widerstand in Raumluft ist niedriger als unter den simulierten Bedingungen in der Gaszelle ($\text{H}_2\text{O}/\text{syn Luft}$), was auf geringe Konzentrationen an reaktiven Gasen im Labor zurückgeführt wird. Die Messung in $\text{EtOH}/\text{Raumluft}$ ist vergleichbar mit derjenigen in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{syn Luft}$, wobei das Minimum um ca. 50°C verschoben ist. Dies wird als eine Folge des Messaufbaus bzw. Gasstroms angesehen.

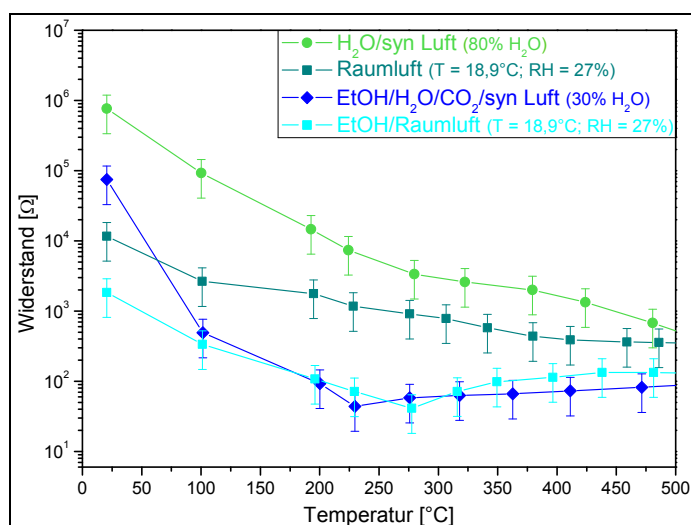


Abbildung 6-34: In_2O_3 -Gassensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und der Gasatmosphäre (Messung in Gaszelle ($\text{H}_2\text{O}/\text{syn Luft}$; $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{syn Luft}$): Gasfluss = $40 \text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; $c(\text{Ethanol}) = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; $\text{syn Luft} = 80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Messung im Raum ohne Gaszelle (Raumluft; $\text{EtOH}/\text{Raumluft}$): Ethanol > 99,8% (VWR) (Originalmessdaten siehe Anhang A.1 Abb. A-14)).

6.3.2 Analyse des In_2O_3 und der Adsorbate

Während der temperaturabhängigen Messungen des In_2O_3 -Gassensorwiderstands in Abb. 6-34 wurde der Sensor mittels Raman-Spektroskopie vermessen (siehe Abb. 6-35), um die Änderungen des Oxids und der Adsorbate zu untersuchen. In Übereinstimmung mit den Widerstandsmessungen sind die Raman-Messdaten in $\text{EtOH}/\text{Raumluft}$ vergleichbar mit denjenigen in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{syn Luft}$ (siehe Abb. 6-26). Auch der Temperaturunterschied des Widerstandsminimums lässt sich anhand der Adsorbate wiederfinden, da diese in

EtOH/Raumluft bis 277°C eindeutig nachweisbar waren, wohingegen sie in EtOH/H₂O/CO₂/syn Luft nur bis 230°C beständig waren.

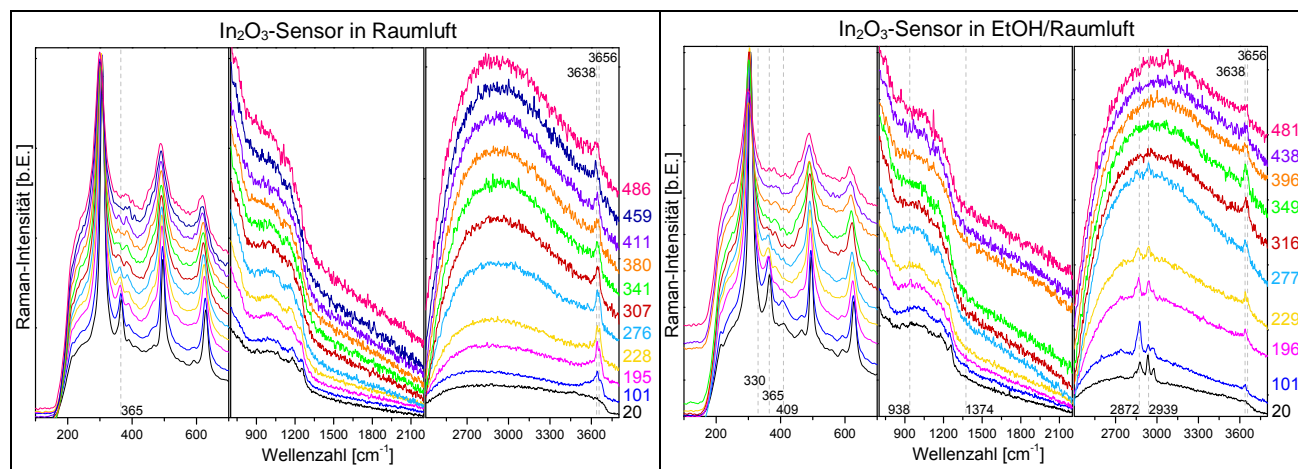


Abbildung 6-35: Normierte Raman-Spektren des In₂O₃-Gassensors in Abhängigkeit der Temperatur [°C] ($P_{\text{Laser}} = 6$ mW; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5$ nm; simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-34).

6.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe des *operando* Aufbaus wurde der Ethanol-Gassensormechanismus des In_2O_3 -Gassensors in Abhängigkeit der Temperatur ($\sim 23\text{--}500^\circ\text{C}$) und der Trägergasatmosphäre (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , Raumluft) untersucht. Dazu wurden neben der Aufnahme des Sensorwiderstands die Gasphasenprodukte der Ethanol-Reaktion mittels FTIR-Spektroskopie analysiert. Simultan dazu wurden die Änderungen des In_2O_3 -Sensormaterials und der Oberflächenspezies mit Hilfe der Raman-Spektroskopie beobachtet. Zur Ergänzung diente die Gasphasenanalyse via Massenspektrometrie und die Untersuchung der Sensoroberfläche mittels XPS und DRIFTS. Die gefundenen Effekte der simultan angewandten Messmethoden wurden zeitlich verglichen, um Korrelationen zu finden.

Wie für einen n-Typ-Halbleiter erwartet, stieg der elektrische Widerstand des In_2O_3 -Sensors in Anwesenheit von oxidierenden Gasen wie Sauerstoff und sank bei reduzierenden Gasen wie Ethanol, Feuchtigkeit oder CO_2 . Bei niedrigen Temperaturen ($< 300^\circ\text{C}$) war die Sensorreaktion mit dem Ethanol sowohl unter Ausschluss als auch in Anwesenheit von Sauerstoff größtenteils irreversibel. Im Fall der temperaturabhängigen Messungen nahm der elektrische Widerstand in EtOH/N_2 mit zunehmender Temperatur ab, wohingegen er in $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ab 230°C wieder deutlich anstieg. Ebenso war der elektrische Widerstand in EtOH/N_2 stets geringer als in $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$. Die Ethanol-Empfindlichkeit wurde in EtOH/N_2 bei $\sim 170^\circ\text{C}$ und in $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ bei $\sim 200^\circ\text{C}$ maximal. Der Einfluss des Trägergases auf die Ethanol-Empfindlichkeit verhielt sich folgendermaßen: $\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2$. Unter realen Bedingungen (Raumluft) war die Ethanol-Sensorik am vergleichbarsten mit derjenigen, die im *operando* Aufbau in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$ -Atmosphäre beobachtet wurde.

Die Analyse der Gasphase zeigte je nach Temperaturbereich Acetaldehyd, Aceton, Ethen, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan, Wasser und Wasserstoff als Produkte der Ethanol-Sensorreaktion. Beiträge zum Acetaldehyd- und CO-Signal von der Umsetzung am Sensorsubstrat können im hohen Temperaturbereich nicht ausgeschlossen werden. Die Selektivität variierte je nach Temperatur und Sauerstoff-Anwesenheit. Ab $\sim 360^\circ\text{C}$ setzte in Anwesenheit von Sauerstoff zunehmend die direkte Verbrennung des Ethanols zu H_2O und CO_2 bzw. CO ein.

Mittels Raman-Spektroskopie konnten in Abhängigkeit der Temperatur und Gasatmosphäre Änderungen des In_2O_3 -Sensormaterials und der Oberflächenspezies beobachtet werden: Vor der Ethanol-Reaktion waren bis $\sim 350^\circ\text{C}$ verbrückende Hydroxylgruppen auf der In_2O_3 -Oberfläche nachweisbar, deren Konzentration durch die Reaktion mit dem Ethanol abnahm. Je nach Temperatur und Anwesenheit von Sauerstoff- bzw. Feuchtigkeit wurden durch die Reaktion mit dem Ethanol verschiedene Adsorbate wie Ethoxy, Acetat, Formiat-ähnliche Spezies oder Kohlenstoffablagerungen gebildet. Durch die Indiumoxid-Raman-Signale wurde in Anwesenheit von Ethanol ein reduzierter Zustand nahe der Oberfläche nachgewiesen. Unter Sauerstoff-Ausschluss war der reduzierte Zustand im gesamten Temperaturbereich messbar, wohingegen er bei Sauerstoff-Zugabe nur bis $\sim 200^\circ\text{C}$ in geringerem Maße nachweisbar war. Die ergänzenden XPS-Messungen deuteten durch die Ethanol-Reaktion nur eine schwache Reduktion der In_2O_3 -Oberfläche an, da das In_2O_3 wahrscheinlich schon vor der Ethanol-Reaktion eine sehr defektreiche Oberfläche besitzt. Durch die Ethanol-Reaktion breitet sich die Defektkonzentration stärker in die Tiefe aus, aber die Bulkregion wird nicht reduziert.

Mechanistisch bilden sich nach der Ethanol-Adsorption auf der In_2O_3 -Oberfläche durch Dissoziation Ethoxy-Spezies, die durch Dehydratisierung zu Ethen und Wasser reagieren können. Das Ethoxy kann auch durch Dehydrierung zu Acetaldehyd und Wasserstoff umgesetzt werden. Durch den Angriff der Hydroxylgruppen am adsorbierten Acetaldehyd entsteht das Acetat. Die Formiat-Bildung kann entweder aus dem

Ethoxy über ein Diol-Intermediat erfolgen oder durch den Acetatabbau. Die Adsorbate zersetzen sich ohne Sauerstoff ab $\sim 300^\circ\text{C}$ zu Kohlenstoff. Hingegen können sie in Anwesenheit von Sauerstoff zum CO_2 oxidiert werden. Das Indiumoxid wird durch die Ethanol-Umsetzung reduziert, kann aber in Anwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit reoxidiert werden.

Durch die *operando* Studie des Ethanol-Gassensormechanismus von In_2O_3 konnten Belege für die beiden verbreitetsten Mechanismen, den Ionosorptionsmechanismus und den Reduktions-Reoxidationsmechanismus, gefunden werden. Die verschiedenen nachgewiesenen chemisorbierten Spezies auf der In_2O_3 -Oberfläche deuten auf Ionosorption hin. Der in Abhängigkeit der Ethanol- bzw. Sauerstoff-Gasatmosphäre variierende Reduktionsgrad des Indiumoxids zeugt vom Reduktions-Reoxidationsmechanismus. In Abb. 6-36 sind die während der Ethanol-Gassensorik des In_2O_3 -Gassensors detektierten chemischen Spezies zusammengefasst. Demnach ist das Sensorverhalten des In_2O_3 während der Ethanol-Reaktion sowohl eine Folge von Ionosorptionsprozessen als auch von Redoxreaktionen.

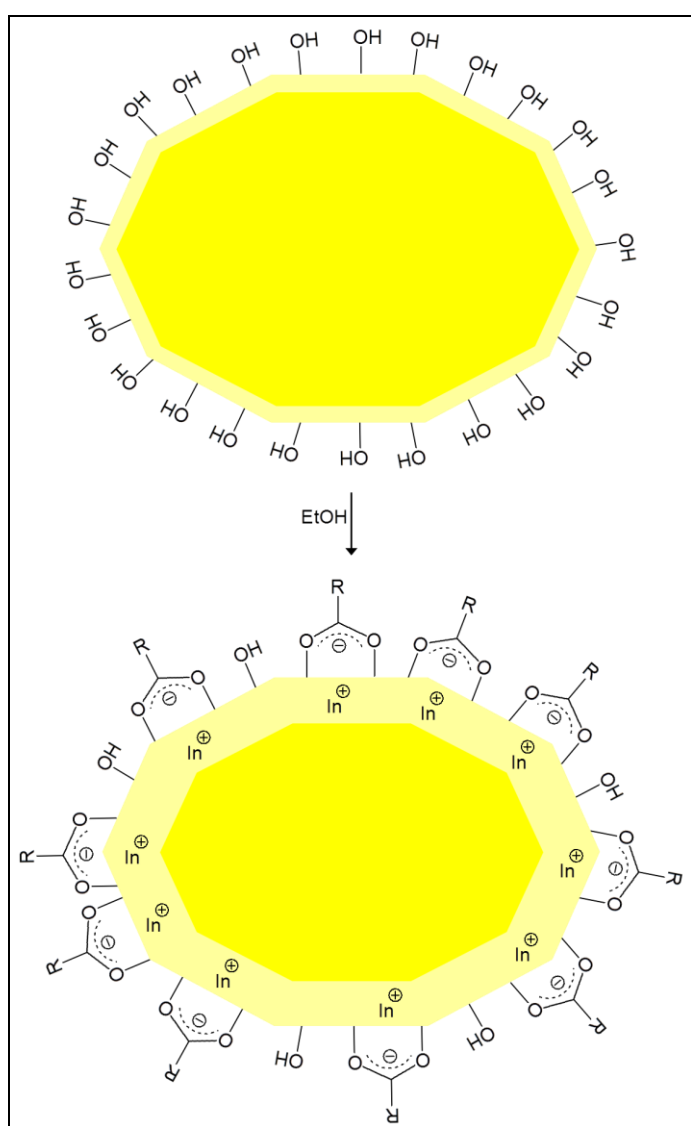


Abbildung 6-36: Schema des spektroskopisch nachgewiesenen Mechanismus der Ethanol-Sensorik des In_2O_3 -Gassensors ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$).

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Das Ziel der Doktorarbeit war die Entwicklung und Anwendung eines neuen *operando* Raman-Aufbaus zur Studie des Gassensormechanismus von halbleitenden Metalloxidsensoren. Mit der *operando* Spektroskopie wird an einem aktiven Sensorelement *in situ* die Reaktion zwischen Zielgas und Sensor beobachtet, während gleichzeitig die Gasphase analysiert wird. Dadurch können sowohl die Änderungen des elektrischen Sensorwiderstands, der Oxidoberfläche, des Oxidinneren als auch der Gasprodukte zeitlich verglichen werden. Der konzipierte *operando* Raman-Aufbau bestand aus einem Metalloxidgassensor in einer Teflon-Gaszelle mit eingebautem Quarzfenster, wodurch *in situ* Raman-Spektroskopie an dem Metalloxidmaterial durchgeführt werden konnte. Dazu wurde kontinuierlich eine definierte Gasatmosphäre über ein Rohrleitungssystem durch die Gaszelle geleitet. Hinter der Gaszelle konnte die Gaszusammensetzung mit einem FTIR-Spektrometer analysiert werden. Zur Anwendung des *operando* Raman-Aufbaus wurde der Ethanol-Gassensormechanismus von Indiumoxid studiert. Dazu wurden die Zusammensetzung der Gasphase und die Sensortemperatur variiert.

Das Indiumoxidmaterial wurde aus Indiumnitrat durch basische Fällung und anschließende Kalzinierung bei 800°C hergestellt. Seine BET-Oberfläche betrug 15 m²/g und die mittlere Kristallgröße lag bei 34 nm (kubische Bixbyit-Modifikation, XRD). Durch Charakterisierung der Probe mit XRD, XPS und Raman-Spektroskopie konnte eine vollständige Umsetzung und somit hohe Reinheit der Probe gewährleistet werden. Die optische Bandlücke des In₂O₃ von 3,5 eV (UV/Vis-Spektroskopie) stimmte ebenfalls mit der Literatur [Kin09] überein. Für die Präparation des In₂O₃-Gassensors wurden ~20 mg des In₂O₃-Pulvers als Dickschicht auf einem Messwandler (planares Al₂O₃-Substrat mit Pt-Elektroden und Pt-Widerstandsheizung) aufgebracht.

Um die Beeinflussung der *operando* Messergebnisse durch den Messaufbau auszuschließen, wurden mögliche Fehlerquellen untersucht. Dazu gehören der Messwandler, die Laserbestrahlung bei den Raman-Messungen, das Sensor-Beschichtungsverfahren, der Gasfluss, die Verunreinigungen im Gasstrom und die Sensortemperatur. Aufgrund der Untersuchungen konnte eine lokale Temperaturerhöhung (< 50°C) am In₂O₃-Gassensor durch die Laserbestrahlung angenommen werden. Ein Einfluss der Laserwellenlänge bzw. Laserleistung auf die Raman-Signale konnte nicht ausgeschlossen werden. Allerdings wiesen die Messdaten darauf hin, dass der Lasereinfluss nur das Ausmaß der variierenden Raman-Signale verfälscht und nicht zu neuen Signalen führt. Demnach konnte der Lasereinfluss für die qualitative Aufklärung des Sensormechanismus unberücksichtigt bleiben. Des Weiteren wurde bei hohen Temperaturen (> 300°C) auch ohne In₂O₃-Sensormaterial eine Ethanol-Umsetzung am Messwandler beobachtet. Die Verunreinigungen im Gasstrom (wie z.B. CO₂, H₂O) konnten die quantitative Analyse der Gasprodukte bei den *operando* Experimenten verfälschen. Im Fall der Gassensorik wurden abgesehen von den in der Literatur bekannten Einflüssen (wie z.B. dem Beschichtungsverfahren (vgl. Kap. 2.3)) auch Beeinflussungen durch den Messaufbau festgestellt. Die Laserbestrahlung erwies sich als vernachlässigbar für die Gassensorik. Im Gegensatz dazu zeigte der Gasfluss eine Auswirkung auf die Sensortemperatur und die charakteristischen Sensorgrößen (Empfindlichkeit, Ansprech-, Erholungszeit). Die Verunreinigungen im Gasstrom (vor allem der Sauerstoff) spielen ebenfalls eine wichtige Rolle bei den Gassensorikmessungen. Aufgrund des Messaufbaus muss stets von Luft-Verunreinigungen im ppb- bzw. ppm-Bereich ausgegangen werden, so dass nie eine 100%ig Sauerstoff-freie Atmosphäre bestand. Da mit dem reduzierenden Ethanol gearbeitet wurde und der Sauerstoff die einzige oxidative Komponente im Trägergas war, wirkten sich auch die geringen Sauerstoffspuren auf die Gassensorik

aus. Durch die Variation des Sauerstoffanteils im Gasstrom wurde versucht diesen Einfluss bei der *operando* Mechanismusstudie zu umgehen.

Mit der *operando* Studie des Ethanol-Gassensormechanismus von In_2O_3 konnten neben der elektrischen Sensorantwort und den Gasprodukten auch Änderungen des Oxids und dessen Oberflächenspezies in Abhängigkeit der Gasatmosphäre und Sensortemperatur nachgewiesen werden: Passend zu einem n-Typ-Halbleiter nahm der elektrische In_2O_3 -Sensorwiderstand bei Kontakt mit dem reduzierenden Ethanol ab. Als Gasprodukte wurden je nach Temperatur Acetaldehyd, Aceton, Ethen, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan, Wasser und Wasserstoff detektiert. Je nach Ethanol- bzw. Sauerstoff-Konzentration konnte ein reduzierter In_2O_3 -Zustand nahe der Oxidoberfläche bzw. dessen Reoxidation spektroskopisch erfasst werden. Zusätzlich konnte die Variation der Hydroxylgruppenkonzentration beobachtet werden, sobald Adsorbate auf der Oxidoberfläche auftraten. Je nach Temperatur und Sauerstoff- bzw. Feuchtigkeits-Anwesenheit traten in Ethanol-Atmosphäre als Adsorbate Acetat, Ethoxy, Formiat-ähnliche Spezies oder Kohlenstoff auf.

Aufgrund der spektroskopischen Daten konnte ein chemischer Mechanismus für die Ethanol-Umsetzung am Indiumoxid aufgestellt werden und mit den in der Literatur [Gur07] beschriebenen Sensormechanismen verglichen werden: Nach der Ethanol-Adsorption auf der In_2O_3 -Oberfläche kann dieses zu Ethoxy dissoziieren. Durch Dehydratisierung des Ethoxy entsteht dann Ethen und Wasser. Außerdem kann das Ethoxy durch Dehydrierung zu Acetaldehyd und Wasserstoff bzw. durch oxidative Dehydrierung zu Acetaldehyd und Wasser umgesetzt werden. Aus dem adsorbierten Acetaldehyd kann durch den Angriff der Hydroxylgruppen das Acetat gebildet werden. Durch den Acetatabbau kann das Formiat entstehen. Alternativ kann das Formiat auch aus dem Ethoxy über ein Diol-Intermediat hervorgehen. In Abwesenheit von Sauerstoff zersetzen sich die Adsorbate ab $\sim 300^\circ\text{C}$ zu Kohlenstoff. In Sauerstoff-Präsenz werden die Adsorbate zu CO_2 oxidiert. Durch die Ethanol-Umsetzung wird das Indiumoxid nahe der Oberfläche reduziert und in Anwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit wieder reoxidiert.

Gemäß den in der Literatur [Gur07] beschriebenen Sensormechanismen wird die Sensorantwort entweder durch die Ionosorption eines adsorbierten Gasmoleküls (Ionosorptionsmechanismus) oder durch die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie (Reduktions-Reoxidationsmechanismus) erklärt. Im Fall der Ionosorption werden Ladungen zwischen dem adsorbierten Molekül und der Oxidoberfläche übertragen, wodurch sich das elektrische Oberflächenpotenzial verändert. Beim Reduktions-Reoxidationsmechanismus werden ionisierte Sauerstofffehlstellen erzeugt oder vernichtet, so dass Elektronen freigesetzt oder verbraucht werden. Die spektroskopischen Befunde der *operando* Messungen belegen die beiden postulierten Sensormechanismen, da sowohl die Chemisorption des adsorbierten Ethanols zu verschiedenen Adsorbaten als auch ein variierender In_2O_3 -Reduktionsgrad nachgewiesen wurde. Die Messdaten deuteten darauf hin, dass sowohl die Chemisorbate als auch die In_2O_3 -Reduktion einen Beitrag zur elektrischen Widerstandsänderung des In_2O_3 -Gassensors leisten. Da allerdings nur große Widerstandsänderungen spektroskopisch erfasst werden konnten, war eine genaue Unterscheidung der Beiträge nicht möglich.

Das abweichende temperaturabhängige Widerstandsverhalten des In_2O_3 -Sensors in EtOH/N_2 und $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ verdeutlichte den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand und dem In_2O_3 -Reduktionsgrad bzw. der Adsorbatkonzentration: In EtOH/N_2 war der Widerstand nicht nur geringer, sondern nahm auch mit zunehmender Temperatur ab, wohingegen er in $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ab $\sim 230^\circ\text{C}$ wieder deutlich anstieg. Ebenso war der reduzierte In_2O_3 -Zustand in EtOH/N_2 im gesamten Temperaturbereich nachweisbar, während er in $\text{EtOH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ nur bis $\sim 200^\circ\text{C}$ in geringerem Maße nachweisbar war. Adsorbate konnten in EtOH/N_2 bis in den hohen Temperaturbereich ($\sim 450^\circ\text{C}$) detektiert werden. Im Gegensatz dazu lag die Ad-

sorbatkonzentration in EtOH/N₂/O₂ oberhalb von ~300°C unter der Nachweisgrenze des Raman-Spektrometers, da der Adsorbatabbau zu CO₂ durch den Sauerstoff stark begünstigt wurde. Die Tatsache, dass das Ethanol-Empfindlichkeitsmaximum des In₂O₃-Gassensors in Anwesenheit von Sauerstoff mit dem Temperaturbereich zusammenfiel, in dem die CO₂-Desorption begann, zeugt vom Einfluss der Adsorbatstabilität. Die *operando* Studie zeigte, dass die Gassensorantwort vom Reaktionsweg des Ethanols und der daraus resultierenden Adsorbatspezies und dem In₂O₃-Reduktionsgrad abhängig ist. Dazu kommt der starke Einfluss des Sauerstoffs auf den Reduktionsgrad und die Adsorbatspezies bzw. Adsorbatkonzentration. Außerdem kann auch die thermische Stabilität der Adsorbate nicht außer Acht gelassen werden. Mit Ausnahme des Sauerstoffs war der Einfluss des Trägergases nicht sehr ausgeprägt und nahm folgendermaßen ab: O₂ > H₂O > CO₂. Der Vergleich der *operando* Messdaten mit realen Bedingungen (Raumluft) wies zwar auf eine Temperaturverschiebung hin, die durch den Messaufbau bedingt ist, zeigte aber auch die gute Vergleichbarkeit der *operando* Messergebnisse mit den realen Bedingungen.

Die Benutzung des *operando* Raman-Aufbaus demonstrierte sein Potenzial zur qualitativen Studie des Gassensormechanismus von halbleitenden Metalloxidsensoren. Bezüglich der quantitativen Mechanismusstudie wurden einige Probleme des Aufbaus (wie z.B. Verunreinigungen im Gasstrom, Messung an/unterhalb der Detektionsgrenze der Spektrometer, Temperaturdiskrepanz durch Laserbestrahlung bzw. Gasfluss) aufgezeigt. Zur besseren Überwachung der Messbedingungen wäre ein Sensorsubstrat mit integriertem Temperatursensor sowie ein Feuchtigkeits- und Sauerstoffsensor denkbar. Eine technische Präparation der Sensorschicht würde zwar zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Gassensorik verhelfen, aber auch das Problem der geringen spektroskopischen Empfindlichkeit verstärken, da die technisch hergestellten Sensorschichten in der Regel dünner sind. Außerdem hat der Einsatz des Sättigers das Problem der Verunreinigungen im Gasstrom verstärkt, da er zu überdimensioniert und für den verwendeten Gasfluss nicht geeignet war.

Für die Fortsetzung der Mechanismusstudie der Ethanol-Gassensorik von In₂O₃-Gassensoren wären weitere *operando* Messungen mit Aceton, Methan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff denkbar. Denn diese Gase wurden als Nebenprodukte der Ethanol-Umsetzung am Indiumoxid gefunden, aber nicht näher bezüglich der In₂O₃-Sensorempfindlichkeit untersucht, da Folgeumsetzungen am Sensor als unwahrscheinlich angesehen wurden. Des Weiteren wurden auch keine Selektivitätsmessungen hinsichtlich der Ethanol-Gassensorik und anderen Gasen durchgeführt.

Zum Verständnis des Einflusses des Sensormaterials auf den Ethanol-Sensormechanismus sollte das Indiumoxid hinsichtlich seiner Materialeigenschaften (z.B. Porosität, Kristallgröße) variiert werden. Außerdem ist die Dotierung des Indiumoxids mit Edelmetallen oder anderen Oxiden von Interesse für den Ethanol-Reaktionsweg.

8 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1-1:** Aufbau eines Taguchi-Gassensors (TGS): a) direkt geheizter TGS, b) indirekt geheizter TGS, c) Detailansicht des Sensorelements aus b). „Republished with permission of Taylor and Francis Group LLC Books, from [Iho94]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 1
- Abbildung 2-1:** Aufbau eines planaren Dünn-/Dickschichtsensoren [Bla06]. „Copyright © 2006 IEEE; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 5
- Abbildung 2-2:** Bandschema für ein halbleitendes Metalloxid (x: Ortskoordinate; E_{pot} : potentielle Energie; E_V : Valenzband; E_C : Leitungsband; E_F : Fermi-Energie; $E_{\text{pot}}(\infty)$: Vakuumenergie; E_g : Bandlücke; χ : Elektronenaffinität; μ : elektrochemisches Potenzial; Φ : Austrittsenergie; qV_s : Oberflächenpotenzialbarriere; L: Raumladungszone) [Bar01, Din01]. 8
- Abbildung 2-3:** Lennard-Jones Modell der Physisorption und aktivierten Chemisorption eines Moleküls (ΔE_{Chem} : Chemisorptionsenergie; ΔE_A : Aktivierungsenergie für die Chemisorption; ΔE_{Diss} : Dissoziationsenergie; ΔE_{Phys} : Physisorptionsenergie). „Republished with permission of Elsevier Ltd., from [Bat05]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 12
- Abbildung 2-4:** Schema zum Ionosorptionsmodell zur Erklärung des Metalloxidgassensormechanismus. a) Ionosorption von Sauerstoff auf der Sensoroberfläche und Ausbildung einer Raumladungszone L bzw. einer Oberflächenpotenzialbarriere eV_s ; b) Reaktion des ionosorbierten Sauerstoffs mit dem reduzierenden Gas CO bzw. Verringerung der Raumladungszone und der Oberflächenpotenzialbarriere [Fra06]. „Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 12
- Abbildung 2-5:** Übersicht der beobachteten Sauerstoff-, Wasser- und Kohlenmonoxid-Adsorbate auf SnO_2 -Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur (IR: Infrarot-Analyse; TPD: Temperatur-programmierte Desorption; ESR: Elektronen-Spin-Resonanz). „Republished with permission of Springer-Verlag, from [Bar99]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 14
- Abbildung 2-6:** Übersicht der einzelnen Leitfähigkeitsbeiträge im halbleitenden Metalloxidgassensor (E_C : Minimum des Leitungsbands; E_V : Maximum des Valenzbands; E_F : Fermi-Niveau; D: Kristallgröße; L_D : Debye-Länge). „Republished with permission of Elsevier B.V., from [Bar07]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 15
- Abbildung 2-7:** Vergleich der Sensorempfindlichkeit von In_2O_3 , Fe_2O_3 und deren Mischoxid auf Ethanol (100 ppm, RH 30%). „Republished with permission of Elsevier B.V., from [Iva03]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 19
- Abbildung 2-8:** Vergleich der Sensorselektivität von In_2O_3 und dem Mischoxid $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bzgl. Ethanol und Methanol (100 ppm, RH 30%). „Republished with permission of Elsevier B.V., from [Iva03]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 19
- Abbildung 2-9:** Vergleich der Sensorempfindlichkeit der Oberfläche und des Inneren eines porösen SnO_2 -Dickschichtsensoren auf a) 2,0% H_2 und b) 1000 ppm EtOH (spezifische Oberfläche $75,0 \text{ m}^2/\text{g}$; Schichtdicke 250-300 μm). „Republished with permission of Elsevier Science S.A., from [Shi98]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 21
- Abbildung 2-10:** Modell der Korngrößeneffekte (D: Kristallgröße; L: Tiefe der Oberflächenraumladungszone; schraffiert: Kernregion (niedriger Widerstand); unschraffiert: Raumladungszone (hoher Widerstand)). „Republished with permission of Elsevier Sequoia, Lausanne, from [Yam91]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. 22
- Abbildung 2-11:** Empfindlichkeit von ZnO auf 300 ppm Ethanol in Abhängigkeit der Kristallmorphologie (a) Flocke; b) Säule; c) Pyramide). „Reprinted (adapted) with permission from [Han09]. Copyright © 2009 American Chemical Society; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“. . 23

Abbildung 2-12: CO-Umsetzung in synthetischer Luft an den einzelnen Teilen (Aluminiumoxidsubstrat, Aluminiumoxidsubstrat mit Elektroden und Heizung, Aluminiumoxidsubstrat mit sensitiver Schicht ohne Elektroden und Heizung, kompletter Sensor) eines Pd-dotierten SnO ₂ -Dickfilmgassensors in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit bei 238°C. „Republished with permission of Elsevier Science B.V., from [Kap01]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.	24
Abbildung 2-13: Schematischer Strukturausschnitt der beiden nicht-äquivalenten Indium-Positionen in der bcc-In ₂ O ₃ -Einheitszelle [Kom07]. „Copyright © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.	27
Abbildung 2-14: Modell einer rekonstruierten In ₂ O ₃ -Oberfläche mit zwei verschiedenen Sauerstoffstrukturen OII und OIII (kleinere Kugeln stehen für Indiumatome; größere für Sauerstoffatome). „Republished with permission of Elsevier B.V., from [Gol05]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.	31
Abbildung 2-15: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Ethanol-Umsetzung an SnO ₂ . „Republished with permission of Elsevier Sequoia, from [Koh89]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.	36
Abbildung 2-16: Zwei mögliche Mechanismen für die Wasserstoffabspaltung bei der Dehydrierung und Dehydratisierung von Ethanol. „Republished with permission of Elsevier Science B.V., from [Shin99]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.	36
Abbildung 2-17: Energiediagramm verschiedener Sauerstoffspezies auf einem binären Metalloxid; „elektrophile“ Sauerstoffspezies greifen bevorzugt C=C-Doppelbindungen von Adsorbaten an; „nukleophile“ Sauerstoffspezies reagieren mit (z.B. durch angeregte Bindungen; Ionisierung; Dissoziation; radikalisch) aktivierten Wasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen. „Republished with permission of Elsevier Sequoia, from [Koh89]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.	37
Abbildung 3-1: Fließbildschema des experimentellen Aufbaus.	41
Abbildung 3-2: Foto der Gaszelle im <i>operando</i> Messaufbau mit In ₂ O ₃ -Gassensor.	41
Abbildung 3-3: Foto des In ₂ O ₃ -Gassensors für die <i>in situ</i> Messungen.	42
Abbildung 3-4: Fotos der Multi-Sensor-Plattform MSP 632 (Heraeus). Links: ohne Sensorschicht. Rechts: mit In ₂ O ₃ -Sensorschicht und Messleitungen.	43
Abbildung 3-5: Vergleich der Temperaturkalibrierung mittels Raman-Spektroskopie mit der nach DIN EN 60751 berechneten Temperatur der Platinheizung. Einfügung rechts unten: Temperaturabhängige Wellenzahlverschiebung der In ₂ O ₃ -Raman-Bande bei 307 cm ⁻¹	44
Abbildung 3-6: Temperaturschwankung des Pt 1000-Temperatursensors der Multi-Sensor-Plattform MSP 632 (Heraeus) durch Gasfluss. Mit In ₂ O ₃ -Beschichtung: in Stickstoff (schwarz), in 100% Wasser/Stickstoff (rot); unbeschichtet: in 100% Wasser/Stickstoff (grün).	44
Abbildung 4-1: N ₂ -Isothermen und Porengrößenverteilungen (DFT-Methode) der In ₂ O ₃ -Proben in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.	53
Abbildung 4-2: XRD-Messdaten der In ₂ O ₃ -Proben in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur (Strichcode: In ₂ O ₃ -Referenz [Nad98]; Zahlen: Kennzeichnung der intensivsten Reflexe mit Millerschen Indizes zur Bezeichnung der Kristallflächen [Car10]).	54
Abbildung 4-3: Raman-Spektren der hergestellten Indiumoxide im Vergleich zum Ausgangsstoff In(NO ₃) ₃ und der Zwischenstufe In(OH) ₃ (λ _{Laser} = 514,5 nm; P _{Laser} = 6 mW; Messzeiten: In(NO ₃) ₃ : 1x100 s, In(OH) ₃ : 1x100 s, 300°C: 1x600 s, 500°C: 1x300 s, 800°C: 1x200 s).	56
Abbildung 4-4: XPS-Bindungsspektren der In ₂ O ₃ -Proben mit Referenz In(OH) ₃ (Al K _α ; SSX 100ESCA)....	57
Abbildung 4-5: Links: UV/Vis-Spektrum der bei 800°C kalzinierten In ₂ O ₃ -Probe. Rechts: Bestimmung der optischen Bandlücke aus den Maxima der ersten Ableitung der Absorbanz A nach der Photonenenergie (Daten wurden geglättet). Einfügung: Bestimmung der optischen Bandlücke aus der Reflexion mit Hilfe der Kubelka-Munk-Theorie (vgl. Kap. 3.10).	58

Abbildung 5-1: Raman-Spektren des Messwandlers (Al_2O_3 -Substrat) und der Teflonzelle ($\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 7 \text{ mW}$; Messzeiten: Substrat: 1x35 s, Teflonzelle: 1x600 s; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Messzeiten: Substrat: 10x2 s; $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 7 \text{ mW}$; Substrat: 1x100 s).....	61
Abbildung 5-2: REM-Aufnahmen einer In_2O_3 -Sensorschicht.	62
Abbildung 5-3: Einfluss des Gasflusses auf die Ethanol-Empfindlichkeit, Ansprech- und Erholungszeit des In_2O_3 -Gassensors bei 203°C, 252°C und 272°C (Zyklus: syn Luft, 250 ppm EtOH/syn Luft, syn Luft; (Originalmessdaten siehe Anhang A.1 Abb. A-2)).....	63
Abbildung 5-4: Raman-Spektrum des Indiumoxids bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Messzeiten: $\lambda_{\text{Laser}} = 488,0 \text{ nm}$: 1x100 s, $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$: 1x200 s, $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$: 1x10 s, $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8 \text{ nm}$: 1x200 s).....	65
Abbildung 5-5: Raman-Spektrum des Indiumoxids bei verschiedenen Anregungswellenlängen in 250 ppm EtOH/ N_2 oder EtOH/syn Luft bei 195°C (Messzeiten in EtOH/ N_2 : $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$: 1x250 s, $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$: 1x150 s (6 mW), 10 s (nach 20 mW-Behandlung), $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8 \text{ nm}$: 1x500 s; Messzeiten in EtOH/syn Luft: $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$: 1x100 s (4 mW, 7 mW, 10 mW), $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$: 1x350 s (1 mW), 100 s (6 mW), $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8 \text{ nm}$: 1x250 s.	65
Abbildung 6-1: Elektrisches Widerstandsverhalten des In_2O_3 -Gassensors in verschiedenen Gasatmosphären bei 345°C (Gasfluss: 20 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; S = Empfindlichkeit).	68
Abbildung 6-2: EtOH-Empfindlichkeit des In_2O_3 -Gassensors bei verschiedenen Temperaturen (Gasfluss: 20 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Zyklus: N_2 , 250 ppm EtOH/ N_2 , N_2 (linke Abbildung) oder syn Luft, 250 ppm EtOH/syn Luft, syn Luft (rechte Abbildung)).	68
Abbildung 6-3: In_2O_3 -Gassensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und der Gasatmosphäre (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; (Originalmessdaten siehe Anhang A.1 Abb. A-3)).	69
Abbildung 6-4: EtOH- bzw. O_2 -Empfindlichkeit des In_2O_3 -Gassensors bei verschiedenen Temperaturen (berechnet aus Daten von Abb. 6-3).	70
Abbildung 6-5: Normierte Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors in Abhängigkeit der Temperatur [°C] ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-3).	72
Abbildung 6-6: Normierte Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors bei 195°C in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$).	72
Abbildung 6-7: Raman-Spektren von Referenzen und dem In_2O_3 -Gassensor in verschiedenen Gasatmosphären ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$).	73
Abbildung 6-8: DRIFTS-Spektren von Indiumoxidpulver (Referenz: Kaliumbromid (KBr für Spektroskopie; Merck); Gasfluss: 20 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; EtOH/ N_2 : 1000 ppm EtOH; EtOH/syn Luft: 250 ppm EtOH).	74
Abbildung 6-9: Schema der häufigsten Typen von adsorbierten Hydroxyl-, Acetat- und Formiatgruppen auf Metalloxydoberflächen [Tsy73, Cal09, Rot04].	74
Abbildung 6-10: XPS-Bindungsspektren des Indiumoxids ohne Behandlung (schwarz) und nach Behandlung mit EtOH/ N_2 bei 200°C (rot) (links: Originalintensität; rechts: normierte Intensität; Bindungsenergie ist verschoben auf das Maximum des O 1s-Signals; Mg K_α ; LHS/SPECS EA200 MCD).	76
Abbildung 6-11: Auswertung der FTIR- bzw. MS-Messungen der Umsetzung von In_2O_3 -Pulver und Ethanol im Rohrofenaufbau in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Originalmessdaten in Abb. A-6 (FTIR) und Abb. A-7 (MS); MS-Messungen mit Helium anstatt Stickstoff).....	79
Abbildung 6-12: Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Umsetzung von In_2O_3 -Pulver mit Ethanol im Rohrofenaufbau bei 195°C (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; Analyse der Messdaten: siehe Abb. 6-14 oben).	80
Abbildung 6-13: Umsetzung des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Originalmessdaten in Abb. A-8 (FTIR) und Abb. A-9 (MS); simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-3 und Abb. 6-5).	82

Abbildung 6-14: Oben: Analyse der Gasphasenmessdaten aus Abb. 6-12. Unten: Vergleich der <i>in situ</i> Raman-Messdaten aus Abb. 6-6 mit dem simultan aufgenommenen elektrischen Widerstand des In_2O_3 -Gassensors in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration bei gleicher Ethanol-Konzentration ($T = 195^\circ\text{C}$; $c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$).	84
Abbildung 6-15: Vorgeschlagener Mechanismus des Ethoxy-Abbaus zu CO_2 über Acetat bzw. Formiat (rot: Oxidationsstufen des Kohlenstoffatoms). „Reprinted (adapted) with permission from [Bha09]. Copyright © 2009 American Chemical Society; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.“.	86
Abbildung 6-16: Vergleich der <i>in situ</i> Messdaten aus Abb. 6-3 bzw. 6-4 und Abb. 6-5 für das Temperaturverhalten des In_2O_3 -Gassensors in Stickstoff und synthetischer Luft (grün: synthetische Luft; schwarz/grau: Stickstoff; Raman-Intensitäten bezogen auf Intensität der Bande 307 cm^{-1}).	89
Abbildung 6-17: Vergleich der <i>in situ</i> Messdaten aus Abb. 6-3 bzw. 6-4, 6-5 und 6-13 für das Temperaturverhalten des In_2O_3 -Gassensors in 250 ppm EtOH/N_2 und $250 \text{ ppm EtOH/N}_2/40\% \text{ O}_2$ (Raman-Intensitäten bezogen auf Intensität der Bande 307 cm^{-1} ; Int. = Intensität; $v(\text{In-O-In})$ korrigiert = Differenz von $v(\text{In-O-In})$ (361 cm^{-1}) aus Abb. 6-17 und 6-16).....	90
Abbildung 6-18: Vorgeschlagener chemischer Mechanismus der Ethanol-Umsetzung am In_2O_3 -Gassensor (rot: Oxidationsstufen).	92
Abbildung 6-19: Zeitlicher Vergleich der <i>operando</i> Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol bei 190°C und 325°C ($c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$, Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: $1 \times 250 \text{ s}$ ($x4 = 1000 \text{ s}$; 190°C), $1 \times 350 \text{ s}$ ($x4 = 1400 \text{ s}$; 325°C); $*10\% \text{ O}_2 + 90\% \text{ N}_2$; Raman- und FTIR-Spektren: siehe Anhang A.1 Abb. A-11).	95
Abbildung 6-20: Zeitlicher Vergleich der <i>operando</i> Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Acetaldehyd bei 190°C und 325°C ($c(\text{Acetaldehyd}) = 250 \text{ ppm}$, Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: $1 \times 250 \text{ s}$ ($x4 = 1000 \text{ s}$); Raman- und FTIR-Spektren: siehe Anhang A.1 Abb. A-12).	96
Abbildung 6-21: Zeitlicher Vergleich der <i>operando</i> Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethen bei 190°C und 325°C ($c(\text{Ethen}) = 250 \text{ ppm}$, Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: $1 \times 250 \text{ s}$ ($x4 = 1000 \text{ s}$); Raman- und FTIR-Spektren: siehe Anhang A.1 Abb. A-13).	96
Abbildung 6-22: Vergleich des In_2O_3 -Reduktionsgrads anhand der Intensität der Raman-Bande bei 361 cm^{-1} und der Umsatzrate bei der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol, Ethen und Acetaldehyd aus Abb. 6-19, 6-20 und 6-21 (Raman-Intensität der Bande 361 cm^{-1} wurde normiert auf die Bande bei 307 cm^{-1} und um die Intensität in N_2 bzw. syn Luft korrigiert; Umsatzwerte wurden berechnet aus Anhang A.2 Tab. T-1).....	101
Abbildung 6-23: Vergleich des In_2O_3 -Gassensorverhaltens aus Abb. 6-19, 6-20 und 6-21 in Abhängigkeit der Gasatmosphäre (schwarz: in 250 ppm Ethanol; rot: in 250 ppm Ethen; blau: in 250 ppm Acetaldehyd).	101
Abbildung 6-24: Vergleich des elektrischen Widerstands und der Sensorempfindlichkeit des In_2O_3 -Gassensors aus Abb. 6-19, 6-20 und 6-21 in Abhängigkeit der Gasatmosphäre (Werte siehe Anhang A.2 Tab. T-2).....	102
Abbildung 6-25: In_2O_3 -Sensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und Gasatmosphäre (Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; $c(\text{Ethanol})_{\text{CO}_2} = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{Ethanol})_{\text{H}_2\text{O}} > 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; syn Luft = $80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; (Originalmessdaten siehe Anhang A.1 Abb. A-14)).	104
Abbildung 6-26: Normierte Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors in Abhängigkeit der Temperatur [$^\circ\text{C}$] und Gasatmosphäre ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-25).	105
Abbildung 6-27: Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors bei 200°C in Abhängigkeit der Gasatmosphäre ($c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: $1 \times 100 \text{ s}$; Messreihenfolge: von unten nach oben).	106

Abbildung 6-28: Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors bei 325°C in Abhängigkeit der Gasatmosphäre ($c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: 1x200 s; Messreihenfolge: von unten nach oben).....	106
Abbildung 6-29: Umsetzung des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $c(\text{Ethanol})_{\text{CO}_2} = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{Ethanol})_{\text{H}_2\text{O}} > 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-25 und Abb. 6-26).....	107
Abbildung 6-30: Zeitlicher Vergleich der <i>operando</i> Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit O_2 , CO_2 , H_2O bei 200°C ($S = \text{Sensorempfindlichkeit bezogen auf } R_{\text{N}_2}$; $c(\text{CO}_2) = 2500\text{-}10000 \text{ ppm}$; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: 1x150 s (x4 = 600 s)).....	109
Abbildung 6-31: Zeitlicher Vergleich der <i>operando</i> Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol bei 200°C ($c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: 1x100 s (x4 = 400 s); Raman-Spektren: siehe Abb. 6-27).....	109
Abbildung 6-32: Zeitlicher Vergleich der <i>operando</i> Zyklisierungsmessdaten der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol bei 325°C ($c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; $c(\text{O}_2) = 20\%$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 532,1 \text{ nm}$; $P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; Raman-Messzeit: 1x200 s (x4 = 800 s); Raman-Spektren: siehe Abb. 6-28).....	111
Abbildung 6-33: Vergleich des elektrischen Widerstands und der Sensorempfindlichkeit des In_2O_3 -Gassensors aus Abb. 6-31 und 6-32 in 250 ppm Ethanol und in Abhängigkeit der Trägergasatmosphäre (Empfindlichkeit bezogen auf R_{N_2} bzw. $R_{\text{N}_2/\text{O}_2}$; Werte siehe Anhang A.2 Tab. T-4).	112
Abbildung 6-34: In_2O_3 -Gassensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und der Gasatmosphäre (Messung in Gaszelle ($\text{H}_2\text{O}/\text{syn Luft}$; $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{syn Luft}$): Gasfluss = 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $c(\text{Ethanol}) = 250 \text{ ppm}$; $c(\text{CO}_2) = 2500 \text{ ppm}$; $\text{syn Luft} = 80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$; $T(\text{H}_2\text{O}) = 30^\circ\text{C}$; Messung im Raum ohne Gaszelle (Raumlufte; $\text{EtOH}/\text{Raumlufte}$): Ethanol > 99,8% (VWR) (Originalmessdaten siehe Anhang A.1 Abb. A-14)).....	113
Abbildung 6-35: Normierte Raman-Spektren des In_2O_3 -Gassensors in Abhängigkeit der Temperatur [$^\circ\text{C}$] ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-34).	114
Abbildung 6-36: Schema des spektroskopisch nachgewiesenen Mechanismus der Ethanol-Sensorik des In_2O_3 -Gassensors ($R = \text{H}, \text{CH}_3$).....	116
Abbildung A-1: Einfluss der Ethanol-Konzentration auf den In_2O_3 -Gassensorwiderstand und die Ethanol-Empfindlichkeit bei 195°C (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Trägergas: synthetische Luft).	135
Abbildung A-2: Einfluss des Gasflusses auf die Ethanol-Empfindlichkeit, Ansprech- und Erholungszeit des In_2O_3 -Gassensors bei 203°C, 252°C und 272°C (Zyklus: syn Luft, 250 ppm EtOH/syn Luft, syn Luft; Originalmessdaten zu Abb. 5-3).	135
Abbildung A-3: In_2O_3 -Gassensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und der Gasatmosphäre (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Originalmessdaten zu Abb. 6-3).	135
Abbildung A-4: Vergrößerter Bereich der Raman-Spektren nach Basislinienkorrektur aus Abb. 6-5 mit vergleichenden Referenzen ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$).	136
Abbildung A-5: Messeinfluss auf das XPS-Bindungsspektrum des Indiumoxids (gemessen an mehreren Tagen hintereinander; links: Originalintensität; rechts: normierte Intensität; Bindungsenergie ist verschoben auf das Maximum des In 3d-Signals; Mg K_α ; LHS/ SPECS EA200 MCD).	136
Abbildung A-6: Gasphasen-FTIR-Spektren der Umsetzung von In_2O_3 -Pulver mit Ethanol im Rohrofenaufbau in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Auswertung der Daten in Abb. 6-11).....	137
Abbildung A-7: MS-Messung der Umsetzung von In_2O_3 -Pulver mit Ethanol im Rohrofenaufbau in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Zahlen: Masse/Ladungsverhältnis; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Auswertung der Daten in Abb. 6-11).	138

Abbildung A-8: Gasphasen-FTIR-Spektren der Umsetzung des In_2O_3 -Gassensors, des leeren Sensorsubstrats und des leeren Al_2O_3 -Rohrs mit Ethanol in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Reaktion des In_2O_3 -Gassensors simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-3 und 6-5; Auswertung der Daten in Abb. 6-13).	139
Abbildung A-9: MS-Messung der Umsetzung des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Zahlen: Masse/Ladungsverhältnis; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Auswertung der Daten in Abb. 6-13).	140
Abbildung A-10: <i>In situ</i> MS-Messung der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol bei 275°C (Zahlen: Masse/Ladungsverhältnis; $c(\text{EtOH}) = 250$ ppm; Gasfluss: 20 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Zyklus: N_2 -EtOH/ N_2 (rot schraffiert)- N_2 und syn Luft (blau schraffiert)-EtOH/syn Luft-syn Luft).	140
Abbildung A-11: Repräsentative Raman- und FTIR-Spektren der Zyklisierungsmessung der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol ($c(\text{EtOH}) = 250$ ppm, Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5$ nm; $P_{\text{Laser}} = 6$ mW; Raman-Messzeit: 1x250 s ($T = 190^\circ\text{C}$ (schwarz/grau)); 1x350 s ($T = 325^\circ\text{C}$ (blau)); Messreihenfolge: von unten nach oben).	141
Abbildung A-12: Repräsentative Raman- und FTIR-Spektren der Zyklisierungsmessung der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Acetaldehyd ($c(\text{Acetaldehyd}) = 250$ ppm, Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5$ nm; $P_{\text{Laser}} = 6$ mW; Raman-Messzeit: 1x250 s ($T = 190^\circ\text{C}$ (schwarz/grau)); 1x250 s ($T = 325^\circ\text{C}$ (blau)); Messreihenfolge: von unten nach oben).	141
Abbildung A-13: Repräsentative Raman- und FTIR-Spektren der Zyklisierungsmessung der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethen ($c(\text{Ethen}) = 250$ ppm, Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5$ nm; $P_{\text{Laser}} = 6$ mW; Raman-Messzeit: 1x250 s ($T = 190^\circ\text{C}$ (schwarz/grau)); 1x250 s ($T = 325^\circ\text{C}$ (blau)); Messreihenfolge: von unten nach oben).	141
Abbildung A-14: In_2O_3 -Gassensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und der Gasatmosphäre (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Originalmessdaten zu Abb. 6-25 und 6-34).	142

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Eigenschaften von Gasmolekülen.	20
Tabelle 2-2: Vergleich der katalytischen Aktivität der Ethanol-Umsetzung an verschiedenen Oxiden (m(Oxid) = 300 mg; T = 400°C; p(EtOH) = $1,58 \times 10^{-2}$ atm; p(H ₂ O) = $7,11 \times 10^{-2}$ atm; Gasfluss: 36,6 ml/min) [Nak94].	38
Tabelle 2-3: Vergleich der katalytischen Aktivität der Isopropanol-Umsetzung, der Metall-Sauerstoff-Bindungsenergie E_{M-O} und der Elektronegativität χ verschiedener Oxide ($\chi = \chi_0(2n+1)$ mit χ_0 : Pauling-Elektronegativität [Atk06]; n: Metallionenladung); (m(Oxid) = 200 mg; T = 250°C; p(iPrOH) = 1,11 kPa; p(N ₂) = 98,0 kPa; Gasfluss: 30 ml/min [Shin99]).	38
Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Charakterisierung der In ₂ O ₃ -Proben durch N ₂ -Physisorption und XRD.	54
Tabelle 4-2: Charakteristische Wellenzahlen der Raman-Banden der hergestellten In ₂ O ₃ -Proben.	56
Tabelle 4-3: ESCA-Elementkonzentrationen der hergestellten In ₂ O ₃ -Proben.	57
Tabelle 5-1: ESCA-Elementkonzentrationen des Al ₂ O ₃ -Substrats (Al K _{α} ; SSX 100ESCA).	61
Tabelle 5-2: Einfluss der Beschichtung auf die Ethanol-Empfindlichkeit S der In ₂ O ₃ -Sensoren bei 270°C (Gasfluss: 20 ml _n /min; Zyklus: N ₂ , 250 ppm EtOH/N ₂ , N ₂ ; Schichtdicke: abgeschätzt über Masse der In ₂ O ₃ -Schicht, Dichte von In ₂ O ₃ (7,18 g/cm ³ [Alf13]) und Fläche der Schicht).	62
Tabelle 6-1: ESCA-Elementkonzentrationen des Indiumoxids vor und nach Behandlung mit EtOH/N ₂ bei 200°C.	77
Tabelle 6-2: Charakteristische Wellenzahlen der IR-Banden bzw. Massen der MS-Signale der ausgewerteten Gase und deren Selbstentzündungstemperaturen.	78
Tabelle 6-3: Charakteristische Wellenzahlen der Raman-Banden der relevanten Spezies für die <i>in situ</i> Experimente.	85
Tabelle T-1: Vergleich der Umsetzung und Hauptproduktverteilung der In ₂ O ₃ -Sensorreaktion mit 250 ppm Ethanol, Acetaldehyd und Ethen (Ethanol-Umsetzung und Produktverteilung des leeren Sensorsubstrats (leer) ist zum Vergleich angegeben) (Mindestfehler ~5 ppm oder 1% H ₂ O).	143
Tabelle T-2: Vergleich des elektrischen Gleichgewichtswiderstands und der Empfindlichkeit des In ₂ O ₃ -Sensors gegenüber Ethanol, Acetaldehyd und Ethen.	143
Tabelle T-3: Vergleich der Umsetzung und Hauptproduktverteilung der In ₂ O ₃ -Sensorreaktion mit 250 ppm Ethanol in Abhängigkeit der Trägergasatmosphäre (Mindestfehler ~5 ppm oder 1% H ₂ O).	144
Tabelle T-4: Vergleich des elektrischen Gleichgewichtswiderstands und der Empfindlichkeit des In ₂ O ₃ -Sensors gegenüber 250 ppm Ethanol in Abhängigkeit der Trägergasatmosphäre.	144

10 Literaturverzeichnis

- [Ago09] P. Ágoston, P. Erhart, A. Klein, K. Albe, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 455801.
- [Ago10] P. Ágoston, K. Albe, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 195205.
- [Ago11] P. Ágoston, K. Albe, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 045311.
- [Air13] Air Liquide, Eigenschaften, 21.05.2013, URL: www.airliquide.de.
- [Alf13] Alfa Aesar, Sicherheitsdatenblatt von Indium(III)-oxid, 21.01.2013, URL: www.alfa.com.
- [Ans06] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, **2006**.
- [Atk06] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [Aus06] F. Aussenegg, H. Ditzlacher, *Phys. Unserer Zeit* **2006**, *5*, 220-226.
- [Bag06] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2006**.
- [Ban02] M. A. Bañares, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 359-380.
- [Bar01] N. Bârsan, U. Weimar, *J. Electroceram.* **2001**, *7*, 143-167.
- [Bar07] N. Bârsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2007**, *121*, 18-35.
- [Bar11] N. Bârsan, M. Hübner, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2011**, *157*, 510-517.
- [Bar99] N. Bârsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *365*, 287-304.
- [Bas05] A. Baszczuk, M. Jasierski, M. Nyk, J. Hanuza, M. Maczka, W. Strek, *J. Alloys Compd.* **2005**, *394*, 88-92.
- [Bat05] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *79*, 47-154.
- [Ben09] M. Benito, R. Padilla, A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, J. J. Brey, L. Daza, *J. Power Sources* **2009**, *192*, 158-164.
- [Ber05] L. Bergmann, C. Schaefer, R. Kassing, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper*, Walter de Gruyter, Berlin, **2005**.
- [Ber10] O. M. Berengue, A. D. Rodrigues, C. J. Dalmaschio, A. J. C. Lanfredi, E. R. Leite, A. J. Chiquito, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 045401.
- [Bha09] K. Bhattacharyya, S. Varma, A. K. Tripathi, S. R. Bharadwaj, A. K. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5917-5928.
- [Bie10] T. Bielez, H. Lorenz, W. Jochum, R. Kaindl, F. Klauser, B. Klötzer, S. Penner, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9022-9029.
- [Bis06] P. K. Biswas, A. De, L. K. Dua, L. Chkoda, *Bull. Mater. Sci.* **2006**, *29*(3), 323-330.
- [Bit03] C. Bittencourt, E. Llobet, M. A. P. Silva, R. Landers, L. Nieto, K. O. Vicaro, J. E. Sueiras, J. Calderer, X. Correig, *Sens. Actuators B* **2003**, *92*, 67-72.
- [Bla06] M. Blaschke, T. Tille, P. Robertson, S. Mair, U. Weimar, H. Ulmer, *IEEE Sens. J.* **2006**, *6*, 1298-1308.
- [Boc10] V. E. Bochenkov, G. B. Sergeev, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications* **2010**, *3*, 31-52.
- [Bou01] M. Boulova, A. Gaskov, G. Lucazeau, *Sens. Actuators B* **2001**, *81*, 99-106.

- [Bri03] D. Briggs, J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications and SurfaceSpectra Limited, **2003**.
- [Brü03] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**.
- [Buk02] T. J. Bukowski, The optical and photoconductive response in germanium quantum dots and indium tin oxide composite thin film structures, Dissertation, University of Florida, **2002**.
- [Bus92] G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, J. Saussey, J. C. Lavalley, *J. Mol. Struct.* **1992**, 267, 315-329.
- [Cal09] M. Calatayud, S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 1397-1405.
- [Car10] D. Caruntu, K. Yao, Z. Zhang, T. Austin, W. Zhou, C. J. O'Connor, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 4875-4886.
- [Cho10] J. Choi, I. Hwang, S. Kim, J. Park, S. Park, U. Jeong, Y. C. Kang, J. Lee, *Sens. Actuators B* **2010**, 150, 191-199.
- [Cle91] D. E. Clemmer, N. F. Dalleska, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7263-7268.
- [Cor96] E. M. Cordi, J. L. Falconer, *Catal. Lett.* **1996**, 38, 45-51.
- [Cos03] B. P. J. De Lacy Costello, R. J. Ewen, N. M. Ratcliffe, P. S. Sivanand, *Sens. Actuators B* **2003**, 92, 159-166.
- [Dag98] P. Dagaut, M. Cathonnet, *Combust. Sci. and Tech.* **1998**, 137, 237-275.
- [Dem05] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [Die03] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *J. Catal.* **2003**, 215, 220-233.
- [Din01] J. Ding, T. J. McAvoy, R. E. Cavicchi, S. Semancik, *Sens. Actuators B* **2001**, 77, 597-613.
- [DIN09] Deutsches Institut für Normung, DIN EN 60751: Industrielle Platin-Widerstandsthermometer und Platin-Temperatursensoren (IEC 60751:2008); Deutsche Fassung EN 60751:2008, URL: <http://www.din.de>.
- [Dix09] A. Dixit, Raghava P. Panguluri, C. Sudakar, P. Kharel, P. Thapa, I. Avrutsky, R. Naik, G. Lawes, B. Nadgorny, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 252105.
- [Dow93] A. J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Springer, Niederlande, **1993**.
- [Du09] J. Du, L. Huang, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 9998-10004.
- [Dut12] N. Dutta, M. Bhuyan, *Int. J. Signal Process., Image Process. Pattern Recognit.* **2012**, 5(2), 17-27.
- [Eas95] A. L. L. East, W. D. Allen, S. J. Klippenstein, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 8506-8532.
- [Ede03] D. Eder, R. Kramer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1314-1319.
- [Elo12] S. Elouali, L. G. Bloor, R. Binions, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, J. A. Darr, *Langmuir* **2012**, 28, 1879-1885.
- [Epi07] M. Epifani, R. Díaz, J. Arbiol, E. Comini, N. Sergent, T. Pagnier, P. Siciliano, G. Faglia, J. R. Morante, *Sens. Actuators B* **2007**, 126, 163-167.
- [Era04] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, R. P. Gupta, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2004**, 29, 111-188.
- [Eva56] J. C. Evans, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **1956**, 34, 1083-1092.
- [Fei02] D. E. Fein, I. E. Wachs, *J. Catal.* **2002**, 210, 241-254.

- [Fer94] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, San Diego, **1994**.
- [Figaro] Figaro Engineering Inc., 1-5-11 Senba-nishi, Mino, Osaka 562-8505, Japan, URL: www.figarosensor.com.
- [Fra06] M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, *Small* **2006**, 2(1), 36-50.
- [Fro10] R. L. Frost, S. J. Palmer, L. Grand, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, 41, 1797-1802.
- [Fuc08] F. Fuchs, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 155107.
- [Gol05] V. Golovanov, M. A. Mäki-Jaskari, T. T. Rantala, G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cornet, J. Morante, *Sens. Actuators B* **2005**, 106, 563-571.
- [Gra01] A. Gramm, A. Schütze, *Magazin Forschung*, Gefahr kann man riechen – Gassensorsysteme in der Sicherheitstechnik, Universität des Saarlandes, Ausgabe 2/**2001**.
- [Gra03] M. v. Gradowski, H.-H. Schneider, B. Jacoby, R. Ohr, H. Hilgers, *Vak. Forsch. Prax.* **2003**, 15(3), 139-145.
- [Grü04] P. Gründler, *Chemische Sensoren: Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure*, Springer, Berlin, **2004**.
- [Guo11] L. Guo, X. Shen, G. Zhu, K. Chen, *Sens. Actuators B* **2011**, 155, 752-758.
- [Gur07] A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3826-3848.
- [Gur08] A. Gurlo, P. Kroll, R. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3306-3310.
- [Gur11] A. Gurlo, *Nanoscale* **2011**, 3, 154-165.
- [Hae98] H. Haerudin, S. Bertel, R. Kramer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94(10), 1481-1487.
- [Hag12] D. R. Hagleitner, M. Menhart, P. Jacobson, S. Blomberg, K. Schulte, E. Lundgren, M. Kubicek, J. Fleig, F. Kubel, C. Puls, A. Limbeck, H. Hutter, L. A. Boatner, M. Schmid, U. Diebold, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 115441.
- [Han09] X. G. Han, H. Z. He, Q. Kuang, X. Zhou, X. H. Zhang, T. Xu, Z. X. Xie, L. S. Zheng, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 584-589.
- [Har06] S. P. Harvey, T. O. Mason, Y. Gassenbauer, R. Schafranek, A. Klein, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, 39, 3959-3968.
- [Har85] P. G. Harrison, B. Maunders, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1985**, 81, 1311-1327.
- [Heraeus] Heraeus Sensor Technology, Reinhard-Heraeus-Ring 23, 63801 Kleinostheim, Deutschland, URL: www.heraeus-sensor-technology.de.
- [Hes07] C. Hess, *J. Catal.* **2007**, 248, 120-123.
- [Hes12] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.
- [Hil92] P. Hille, H. Strack, *Sens. Actuators A* **1992**, 32, 321-325.
- [Him12] M. Himmerlich, C. Y. Wang, V. Cimalla, O. Ambacher, S. Krischok, *J. Appl. Phys.* **2012**, 111, 093704.
- [Hoe97] U. Hoefer, H. Böttner, A. Felske, G. Kühner, K. Steiner, G. Sulz, *Sens. Actuators B* **1997**, 44, 429-433.
- [Hol11] U. Holzwarth, N. Gibson, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 534.
- [Hol95] J. M. Hollas, M. Beckendorf, S. Wohlrab, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, **1995**.
- [Hwa00] J. Hwang, D. D. Edwards, D. R. Kammler, T. O. Mason, *Solid State Ionics* **2000**, 129, 135-144.

- [Idr04] H. Idriss, *Platinum Metals Rev.* **2004**, 48(3), 105-115.
- [Iho94] K. Ihokura, J. Watson, *The stannic oxide gas sensor: principles and applications*, CRC Press Inc., Boca Raton, **1994**.
- [Ill13] N. Illyaskutty, H. Kohler, T. Trautmann, M. Schwotzer, V. P. M. Pillai, *Sens. Actuators B* **2013**, 187, 611-621.
- [Iva00] M. Ivanovskaya, P. Bogdanov, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **2000**, 68, 344-350.
- [Iva03] M. Ivanovskaya, D. Kotsikau, G. Faglia, P. Nelli, *Sens. Actuators B* **2003**, 96, 498-503.
- [Iva07] E. Ivanova, M. Karsheva, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **2007**, 42(4), 391-398.
- [Jim02] I. Jiménez, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, I. Gracia, C. Cané, *Sens. Actuators B* **2002**, 84, 78-82.
- [Kan01] E. Kanazawa, G. Sakai, K. Shimanoe, Y. Kanmura, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **2001**, 77, 72-77.
- [Kap01] J. Kappler, A. Tomescu, N. Barsan, U. Weimar, *Thin Solid Films* **2001**, 391, 186-191.
- [Kas13] A. Kasperski, A. Weibel, C. Estournès, Ch. Laurent, A. Peigney, *Carbon* **2013**, 53, 62-72.
- [Kha04] A. N. Kharlanov, O. A. Turakulova, V. V. Lunin, *Kinet. Catal.* **2004**, 45(2), 260-264.
- [Kim00] S. Kim, B. Jeon, K. Choi, N. Min, *J. Solid State Electrochem.* **2000**, 4, 363-366.
- [Kim11] S. Kim, I. Hwang, C. W. Na, I. Kim, Y. C. Kang, J. Lee, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 18560-18567.
- [Kim11a] H. S. Kim, H. G. Na, J. C. Yang, C. Lee, H. W. Kim, *Acta Phys. Pol. A* **2011**, 119, 143-145.
- [Kin09] P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, Ch. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, C. F. McConville, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 205211.
- [Kin09a] P. D. C. King, R. L. Lichti, Y. G. Celebi, J. M. Gil, R. C. Vilão, H. V. Alberto, J. Piroto Duarte, D. J. Payne, R. G. Egdell, I. McKenzie, C. F. McConville, S. F. J. Cox, T. D. Veal, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 081201(R).
- [Kle95] J. Kleperis, M. Kundzinš, G. Vitinš, V. Eglitis, G. Vaivars, A. Lūsis, *Sens. Actuators B* **1995**, 28, 135-138.
- [Koh89] D. Kohl, *Sens. Actuators* **1989**, 18, 71-113.
- [Kom07] A. Kompany, H. A. Rahnamaye Aliabad, S. M. Hosseini, J. Baedi, *Phys. Stat. Sol. (B)* **2007**, 244(2), 619-628.
- [Kor03] G. Korotcenkov, V. Brinzari, Y. Boris, M. Ivanov, J. Schwank, J. Morante, *Thin Solid Films* **2003**, 436, 119-126.
- [Kor07] G. Korotcenkov, *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, 139, 1-23.
- [Kor07a] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. R. Stetter, I. Blinov, V. Blaja, *Sens. Actuators B* **2007**, 128, 51-63.
- [Kor11] G. Korotcenkov, B. K. Cho, *Sens. Actuators B* **2011**, 156, 527-538.
- [Kri98] C. E. Krill, R. Birringer, *Phil. Mag. A* **1998**, 77, 621-640.
- [Kro99] L. Kronik, Y. Shapira, *Surf. Sci. Rep.* **1999**, 37, 1-206.
- [Kub31] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, 12, 593-601.
- [Kuz09] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy - An Introduction*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**.

- [Kwa08] G. Kwak, K. Yong, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3036-3041.
- [Lan07] S. Lany, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 045501.
- [Lan12] S. Lany, A. Zakutayev, T. O. Mason, J. F. Wager, K. R. Poeppelmeier, J. D. Perkins, J. J. Berry, D. S. Ginley, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 016802.
- [Lan78] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 102-113.
- [Lan99] O. Lang, C. Pettenkofer, J. F. Sánchez-Royo, A. Segura, A. Klein, W. Jaegermann, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*(10), 5687-5691.
- [Leg98] G. Legeay, A. Coudreuse, J. Legeais, L. Werner, A. Bulou, J. Buzareâ, J. Emery, G. Silly, *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*(10), 1457-1465.
- [Lew01] I. R. Lewis, H. G. M. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, **2001**.
- [Lim09] S. Limpijumnong, P. Reunchan, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 193202.
- [Liu10] X. Liu, R. Wang, T. Zhang, Y. He, J. Tu, X. Li, *Sens. Actuators B* **2010**, *150*, 442-448.
- [Lon97] R. Q. Long, Y. P. Huang, H. L. Wan, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 29-32.
- [Low04] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**.
- [Luo06] M. Luo, P. Fang, M. He, Y. Xie, *Phys. Stat. Sol. (A)* **2006**, *203*(8), 2065-2072.
- [Lüt10] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [Mah08] R. C. Maher, L. F. Cohen, P. Lohsoontorn, D. J. L. Brett, N. P. Brandon, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1497-1501.
- [Mai88] J. Maier, W. Göpel, *J. Solid State Chem.* **1988**, *72*, 293-302.
- [Mar03] A. Marsal, A. Cornet, J. R. Morante, *Sens. Actuators B* **2003**, *94*, 324-329.
- [Mar66] M. Marezio, *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 723-728.
- [Mat80] H. Matsuura, M. Yamamoto, H. Murata, *Spectrochim. Acta* **1980**, *36A*, 321-327.
- [May11] D. W. Mayo, R. M. Pike, D. C. Forbes, *Microscale Organic Laboratory: with Multistep and Multiscale Syntheses*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [Mcc00] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, **2000**.
- [Mcc67] A. L. McClellan, H. F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *23*, 577-599.
- [Med00] P. R. S. Medeiros, J. G. Eon, L. G. Appel, *Catal. Lett.* **2000**, *69*, 79-82.
- [Mier] Mier Reinigungstechnik, Am Alten Brunnen 8b, 85659 Forstern, Deutschland, URL: <http://www.luftreinheit.de/innenraumschadstoffe.html#a1019>.
- [Mis94] V. N. Mishra, R. P. Agarwal, *Sens. Actuators B* **1994**, *22*, 121-125.
- [Möl03] D. Möller, *Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [Moo09] R. Moos, K. Sahner, M. Fleischer, U. Guth, N. Barsan, U. Weimar, *Sensors* **2009**, *9*, 4323-4365.
- [Mor07] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, *Rev. Mex. Fís. S* **2007**, *53*(5), 18-22.
- [Mou92] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie (USA), **1992**.
- [Mül95] R. Müller, *Grundlagen der Halbleiter-Elektronik*, Springer, Heidelberg, **1995**.

- [Mül96] R. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH, Stuttgart, **1996**.
- [Nad09] M. S. Nadiye-Tabbiruka, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2009**, 23(3), 415-427.
- [Nad98] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové, T. Roisnel, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135, 140-148.
- [Nak94] T. Nakajima, H. Nameta, S. Mishima, I. Matsuzaki, K. Tanabe, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4(6), 853-858.
- [Ner07] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N. Pinna, M. Niederberger, *Sens. Actuators B* **2007**, 127, 455-462.
- [NIST] NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology (NIST), USA, URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [Nov08] N. Novkovski, A. Tanuševski, *Semicond. Sci. Technol.* **2008**, 23, 095012.
- [Oli03] J. A. Oliveira, W. B. De Almeida, H. A. Duarte, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 650-658.
- [Pag07] T. Pagnier, M. Boulova, N. Sergent, P. Bouvier, G. Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, 38, 756-761.
- [Pag99] T. Pagnier, M. Boulova, A. Galerie, A. Gaskov, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **1999**, 143, 86-94.
- [Per05] J. A. Perdigon-Melon, A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* **2005**, 234, 421-430.
- [Pri07] A. Prim, E. Pellicer, E. Rossinyol, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2957-2963.
- [Rag02] K. Raghavachari, Q. Fu, G. Chen, L. Li, C. H. Li, D. C. Law, R. F. Hicks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15119-15124.
- [Rie07] E. Riedel, C. Janiak, T. Klapötke, H. Meyer, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [Rot04] F. P. Rotzinger, J. M. Kesselman-Truttmann, S. J. Hug, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5004-5017.
- [Rud04] W. W. Rudolph, D. Fischer, M. R. Tomney, C. C. Pye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5145-5155.
- [Sam73] S. Samson, C. G. Fonstad, *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 4618-4621.
- [Sau86] A. G. Sault, R. J. Madix, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4723-4725.
- [Sch07] S. Schrödle, F. G. Moore, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8050-8059.
- [Sch90] K. D. Schierbaum, S. Vaihinger, W. Göpel, H. H. van den Vlekkert, B. Kloeck, N. F. de Rooij, *Sens. Actuators B* **1990**, 1, 171-175.
- [Sch91] K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski, *Sens. Actuators B* **1991**, 3, 205-214.
- [See12] M. Seetha, D. Mangalaraj, *Appl. Phys. A* **2012**, 106, 137-143.
- [Sei62] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujushi, M. Nagatani, *Anal. Chem.* **1962**, 34, 1502-1503.
- [Sen12] V. Senthilkumar, K. Senthil, P. Vickraman, *Mater. Res. Bull.* **2012**, 47, 1051-1056.
- [Shi02] J. Shieh, H. M. Feng, M. H. Hon, H. Y. Juang, *Sens. Actuators B* **2002**, 86, 75-80.
- [Shi98] Y. Shimizu, T. Maekawa, Y. Nakamura, M. Egashira, *Sens. Actuators B* **1998**, 46, 163-168.
- [Shi99] J. Shieh, T. S. Chung, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1999**, 37, 2851-2861.
- [Shin99] Y. Shinohara, T. Nakajima, S. Suzuki, *J. Mol. Struct.* **1999**, 460, 231-244.

- [Sig13] Sigma-Aldrich, Eigenschaften, 21.05.2013, URL: www.sigmaaldrich.com.
- [Sim01] I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2001**, 73, 1-26.
- [Sin07] V. N. Singh, B. R. Mehta, R. K. Joshi, F. E. Kruis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7, 1930-1934.
- [Sin85] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57(4), 603-619.
- [Son11] H. Song, X. Bao, C. M. Hadad, U. S. Ozkan, *Catal. Lett.* **2011**, 141, 43-54.
- [Sta10] J. Stankiewicz, F. Villuendas, R. Alcalá, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 192108.
- [Sta12] J. Stankiewicz, M. P. Lozano, F. Villuendas, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 125306.
- [Sun11] J. Sun, K. Zhu, F. Gao, C. Wang, J. Liu, C. H. F. Peden, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11096-11099.
- [Swa07] M. Swanson, V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri, *Catal. Lett.* **2007**, 116, 41-45.
- [Tag62] N. Taguchi, *Japanese Patent* 45-38200, **1962**. N. Taguchi, *Japanese Patent* 47-38840, **1972**. N. Taguchi, *US Patent* 3 644 795, **1972**.
- [Thi11] J. Thielemann, Synthesis, Characterization and in situ Catalysis of Silica SBA-15 Supported Molybdenum Oxide Model Catalysts, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2011**.
- [Thu11] F. Thuselt, *Physik der Halbleiterbauelemente*, Springer, Heidelberg, **2011**.
- [Tie07] M. Tiemann, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8376-8388.
- [Tho09] A. C. Thompson *et al.*, *X-ray data booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (USA), **2009**, URL: <http://xdb.lbl.gov>.
- [Tom03] A. A. Tomchenko, G. P. Harmer, B. T. Marquis, J. W. Allen, *Sens. Actuators B* **2003**, 93, 126-134.
- [Tom05] T. Tomita, K. Yamashita, Y. Hayafuji, H. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 051911.
- [Tri07] M. C. Tringides, M. Jalochowski, E. Bauer, *Phys. Today* **2007**, 60(4), 50-54.
- [Tsi06] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, J. C. Waerenborgh, D. P. Rojas, E. N. Naumovich, J. R. Frade, *J. Alloys Compd.* **2006**, 413, 244-250.
- [Tsy73] A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov, *J. Mol. Struct.* **1973**, 19, 579-589.
- [UST] UST Umweltsensortechnik GmbH, Dieselstrasse 2, 98716 Geschwenda, Deutschland, URL: www.umweltsensortechnik.de.
- [Var03] O. K. Varghese, C. A. Grimes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2003**, 3, 277-293.
- [Vla95] D. S. Vlachos, P. D. Skafidas, J. N. Avaritsiotis, *Sens. Actuators B* **1995**, 24-25, 491-494.
- [Wai09] T. Waitz, T. Wagner, T. Sauerwald, C. Kohl, M. Tiemann, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 653-661.
- [Wal08] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S. Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egddell, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 167402.
- [Wal10] A. Walsh, C. Richard, A. Catlow, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 10438-10444.
- [Wan05] J. X. Wang, H. Y. Chen, Y. Gao, D. F. Liu, L. Song, Z. X. Zhang, X. W. Zhao, X. Y. Dou, S. D. Luo, W. Y. Zhou, G. Wang, S. S. Xie, *J. Cryst. Growth* **2005**, 284, 73-79.
- [Wan08] Ch. Y. Wang, Y. Dai, J. Pezoldt, B. Lu, Th. Kups, V. Cimalla, O. Ambacher, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8(4), 1257-1260.
- [Wan10] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, *Sensors* **2010**, 10, 2088-2106.

- [Wang99] J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. López-Salinas, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *137*, 239-252.
- [Wat81] G. H. Watson, W. B. Daniels, C. S. Wang, *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 956-958.
- [Wec02] B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* **2002**, 97-110.
- [Wei13] U. Weimar, N. Bârsan, Institut für Physikalische Chemie, Universität Tübingen, URL: <http://weimar.ipc.uni-tuebingen.de/index.php?id=897> (23.01.2013).
- [Wei66] R. L. Weiher, R. P. Ley, *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 299-302.
- [Wet11] K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siri Wong, V. Kruefu, A. Witsitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, *Sens. Actuators B* **2011**, *160*, 580-591.
- [Whi72] W. B. White, V. G. Keramidas, *Spectrochim. Acta Part A* **1972**, *28*, 501-509.
- [Wie12] K. Wierzbowska, B. Adamowicz, B. Lauron, L. Bideux, *Sens. Actuators A* **2012**, *181*, 43-50.
- [Wie91] G. Wiegleb, J. Heitbaum, *Exp. Tech. Phys.* **1991**, *39*(3), 227-237.
- [Wir81] G. P. Wirtz, H. P. Takiar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, *64*(12), 748-752.
- [Wit73] J. H. W. de Wit, *J. Solid State Chem.* **1973**, *8*, 142-149.
- [Wit77] J. H. W. de Wit, G. van Unen, M. Lahey, *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38*, 819-824.
- [Xu91] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **1991**, *3*, 147-155.
- [Yam03] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, *Catal. Surv. Asia* **2003**, *7*(1), 63-75.
- [Yam91] N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **1991**, *5*, 7-19.
- [Yan05] R. D. Yang, S. Tripathy, Y. Li, H. Sue, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 150-154.
- [Yan10] J. Yang, R. L. Frost, W. N. Martens, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *100*, 109-116.
- [Ye12] J. Ye, C. Liu, Q. Ge, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7817-7825.
- [Yin09] W. Yin, J. Su, M. Cao, C. Ni, S. G. Cloutier, Z. Huang, X. Ma, L. Ren, C. Hu, B. Wei, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19493-19499.
- [Zha96] W. Zhang, S. T. Oyama, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10759-10767.
- [Zhe09] W. Zheng, X. Lu, W. Wang, Z. Li, H. Zhang, Y. Wang, Z. Wang, C. Wang, *Sens. Actuators B* **2009**, *142*, 61-65.
- [Zho08] C. Zhou, J. Li, S. Chen, J. Wu, K. R. Heier, H. Cheng, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14015-14020.
- [Zyc06] G. Zychowitz, *Ein Beitrag zum Nachweis tiefer Störstellen in halbisolierendem GaAs mittels PICTS*, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **2006**.

A Anhang

A.1 Zusätzliche Abbildungen

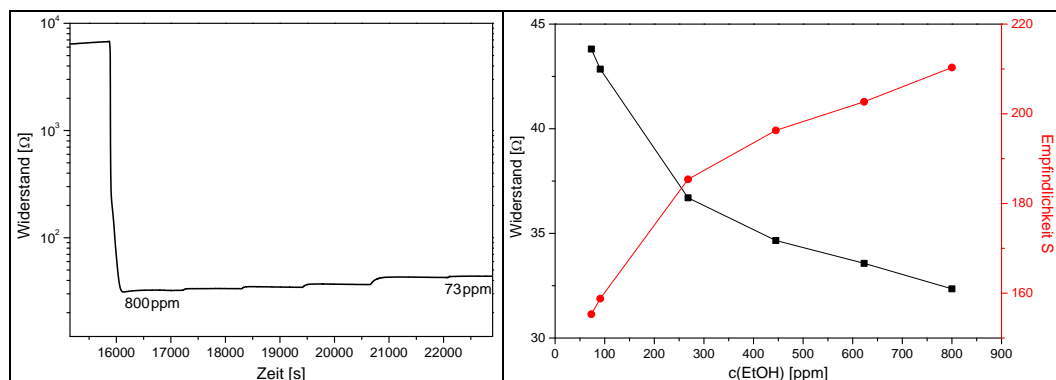


Abbildung A-1: Einfluss der Ethanol-Konzentration auf den In_2O_3 -Gassensorwiderstand und die Ethanol-Empfindlichkeit bei 195°C (Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; Trägergas: synthetische Luft).

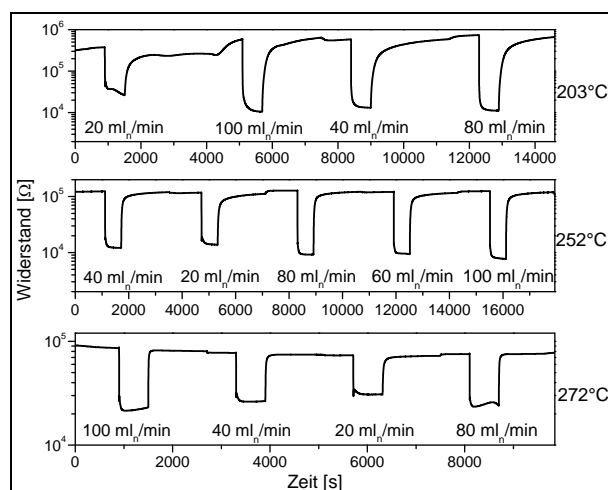


Abbildung A-2: Einfluss des Gasflusses auf die Ethanol-Empfindlichkeit, Ansprech- und Erholungszeit des In_2O_3 -Gassensors bei 203°C , 252°C und 272°C (Zyklus: syn Luft, $250 \text{ ppm EtOH/syn Luft}$, syn Luft; Originalmessdaten zu Abb. 5-3).

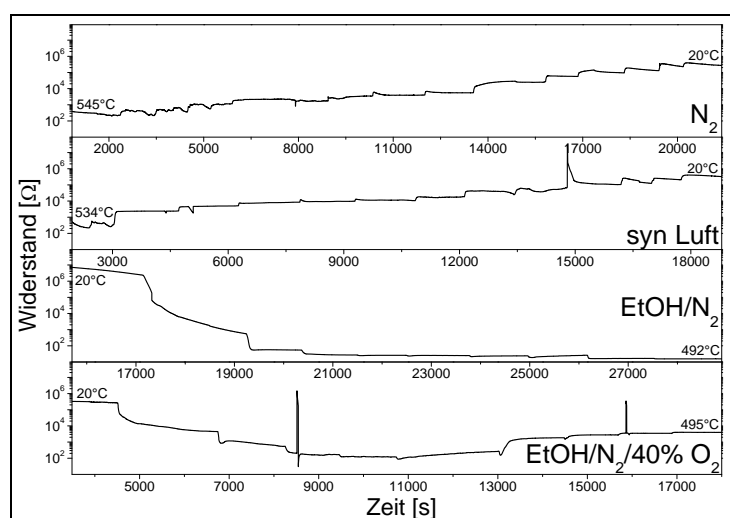


Abbildung A-3: In_2O_3 -Gassensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und der Gasatmosphäre (Gasfluss: $40 \text{ ml}_n/\text{min}$; Originalmessdaten zu Abb. 6-3).

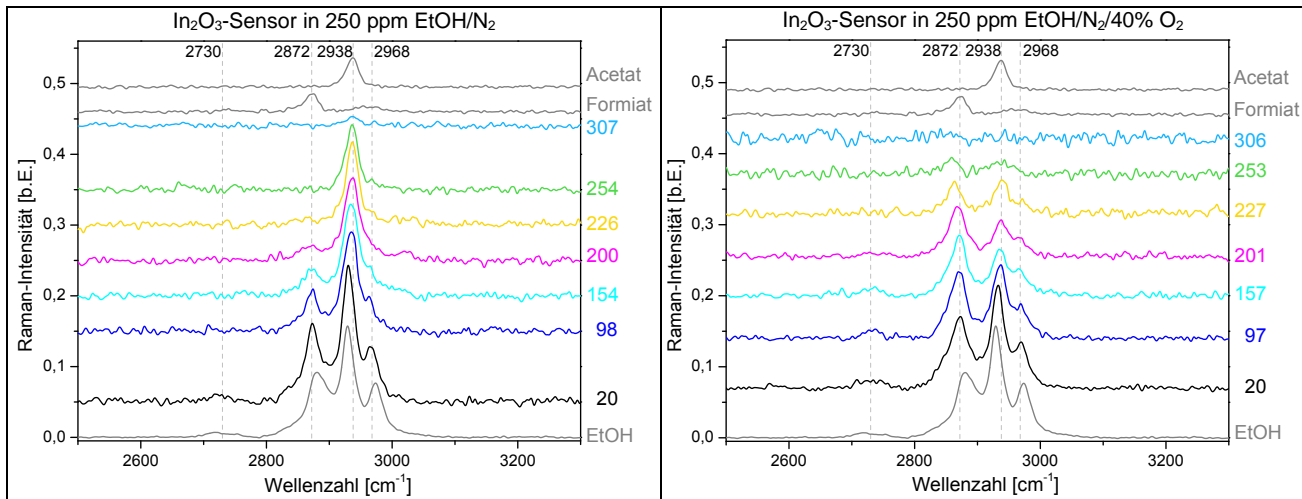


Abbildung A-4: Vergrößerter Bereich der Raman-Spektren nach Basislinienkorrektur aus Abb. 6-5 mit vergleichenden Referenzen ($P_{\text{Laser}} = 6 \text{ mW}$; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$; Gasfluss: $40 \text{ ml}_N/\text{min}$).

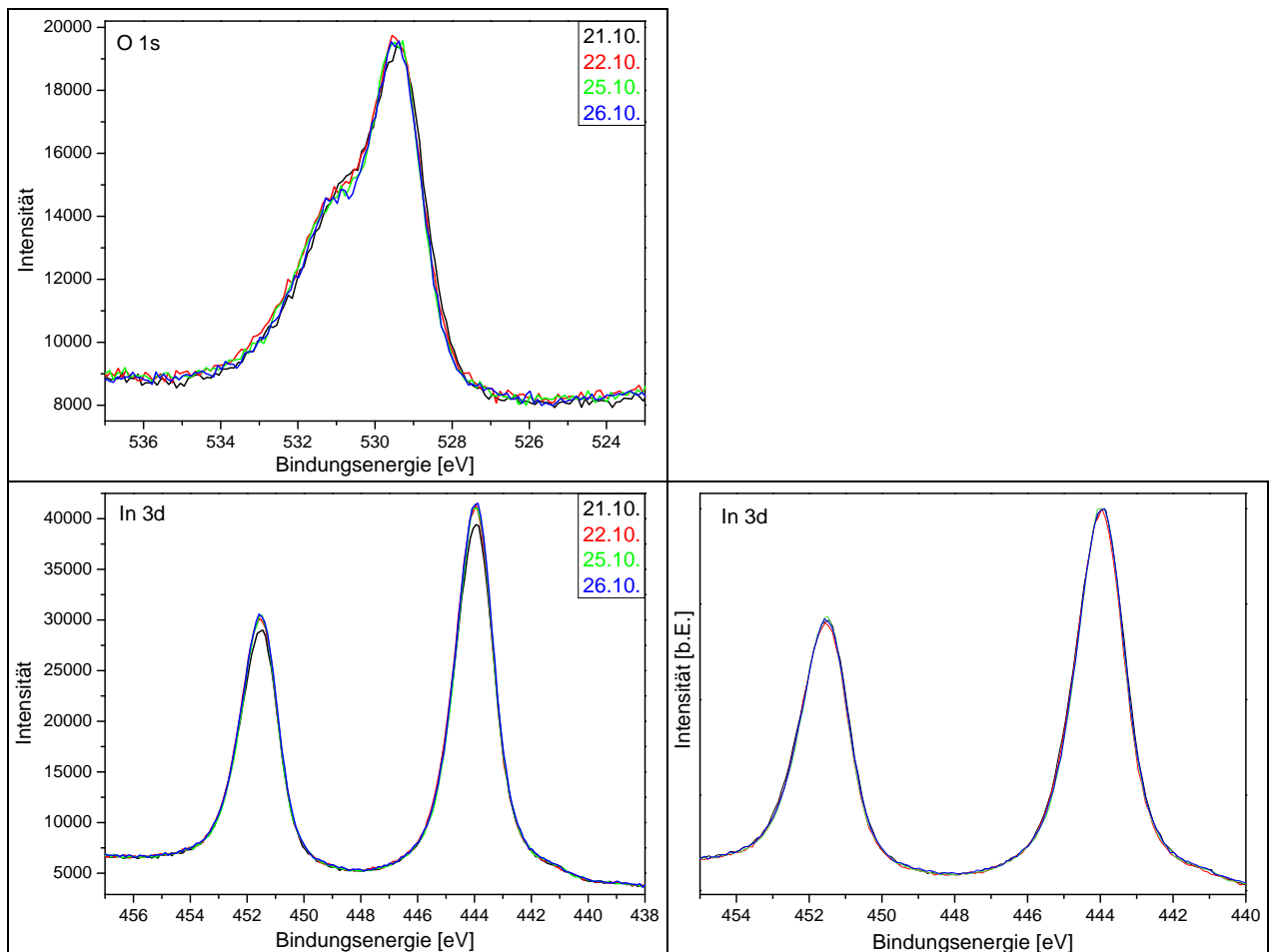


Abbildung A-5: Messeinfluss auf das XPS-Bindungsspektrum des Indiumoxids (gemessen an mehreren Tagen hintereinander; links: Originalintensität; rechts: normierte Intensität; Bindungsenergie ist verschoben auf das Maximum des In 3d-Signals; Mg K_{α} ; LHS/ SPECS EA200 MCD).

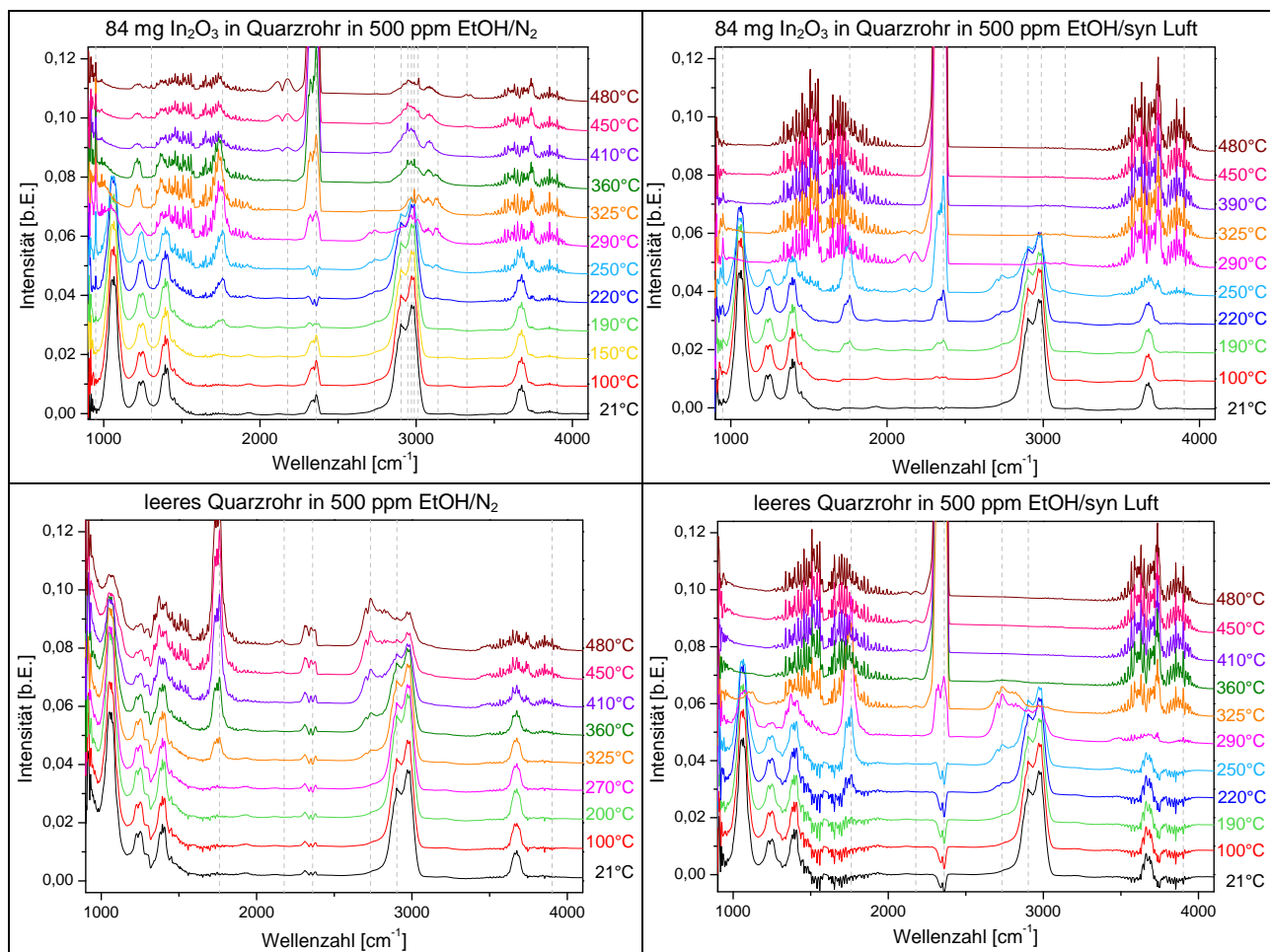


Abbildung A-6: Gasphasen-FTIR-Spektren der Umsetzung von In₂O₃-Pulver mit Ethanol im Rohrofenaufbau in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Gasfluss: 40 ml_n/min; Auswertung der Daten in Abb. 6-11).

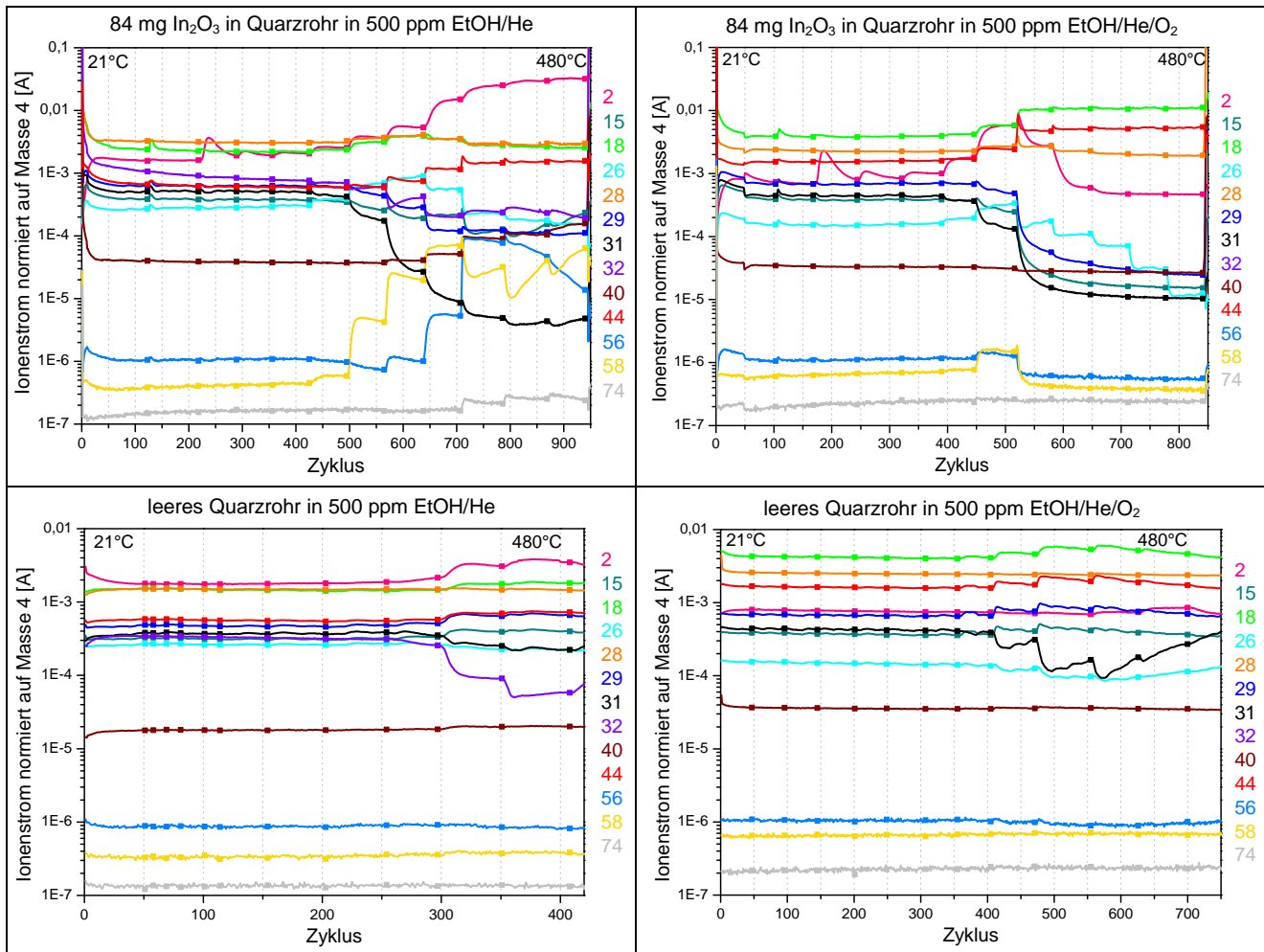


Abbildung A-7: MS-Messung der Umsetzung von In_2O_3 -Pulver mit Ethanol im Rohrofenaufbau in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Zahlen: Masse/Ladungsverhältnis; Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Auswertung der Daten in Abb. 6-11).

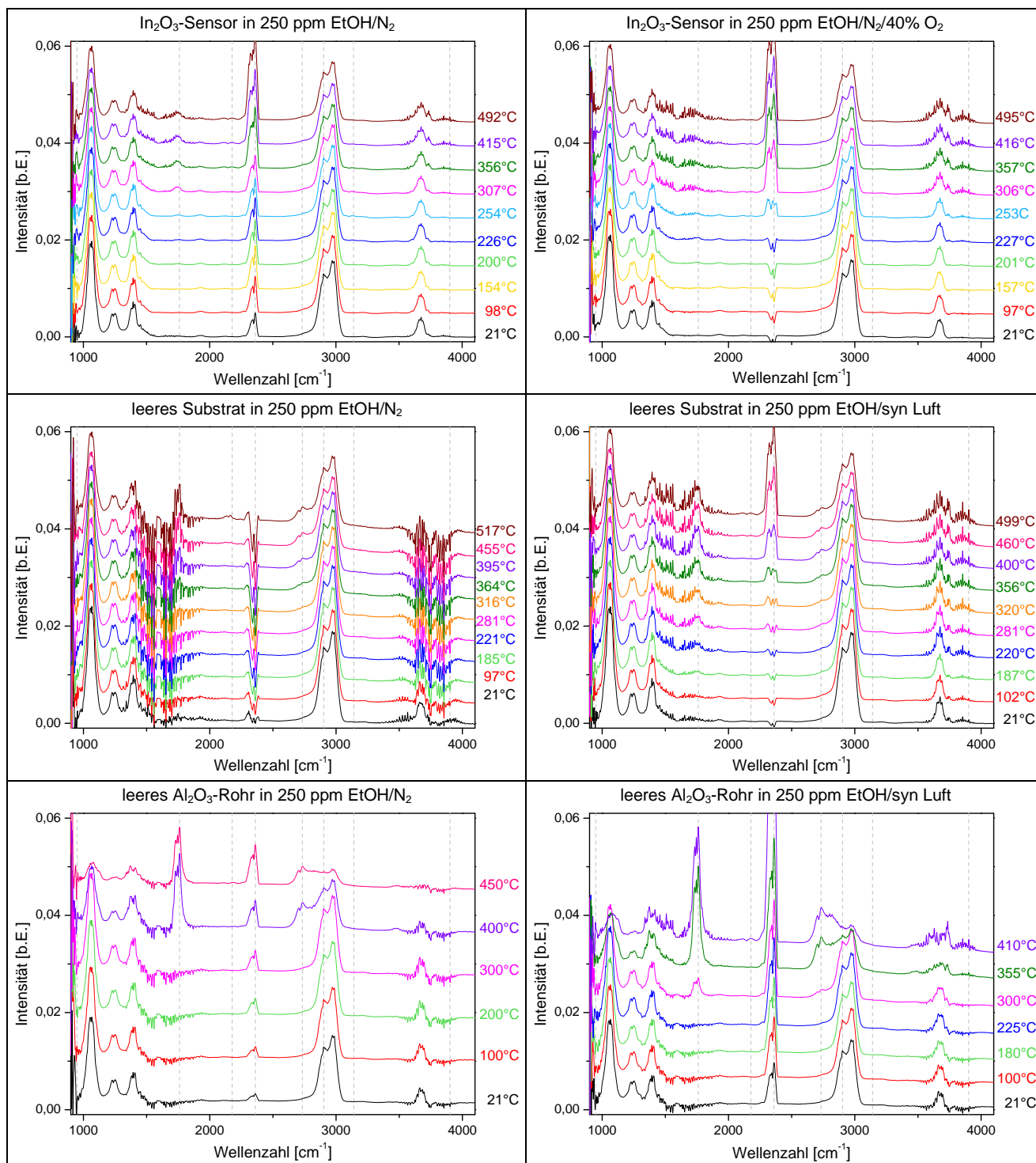


Abbildung A-8: Gasphasen-FTIR-Spektren der Umsetzung des In_2O_3 -Gassensors, des leeren Sensorsubstrats und des leeren Al_2O_3 -Rohrs mit Ethanol in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Gasfluss: 40 ml_n/min; Reaktion des In_2O_3 -Gassensors simultan gemessen zu Daten in Abb. 6-3 und 6-5; Auswertung der Daten in Abb. 6-13).

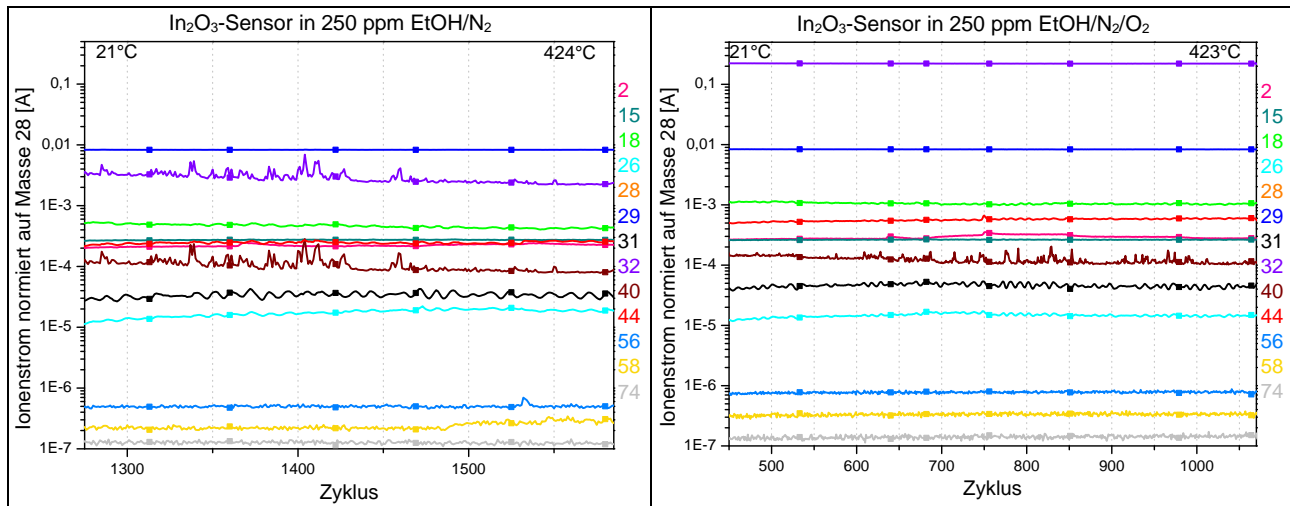


Abbildung A-9: MS-Messung der Umsetzung des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol in Abhängigkeit der Temperatur und des Trägergases (Zahlen: Masse/Ladungsverhältnis; Gasfluss: $40 \text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; Auswertung der Daten in Abb. 6-13).

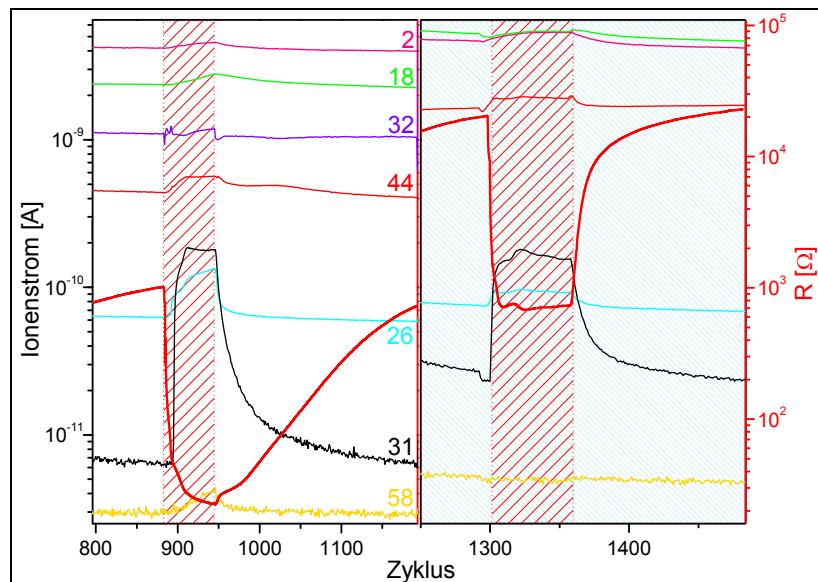


Abbildung A-10: *In situ* MS-Messung der Reaktion des In_2O_3 -Gassensors mit Ethanol bei 275°C (Zahlen: Masse/Ladungsverhältnis; $c(\text{EtOH}) = 250 \text{ ppm}$; Gasfluss: $20 \text{ ml}_\text{n}/\text{min}$; Zyklus: $\text{N}_2\text{-EtOH}/\text{N}_2$ (rot schraffiert)- N_2 und syn Luft (blau schraffiert)- $\text{EtOH}/\text{syn Luft-syn Luft}$).

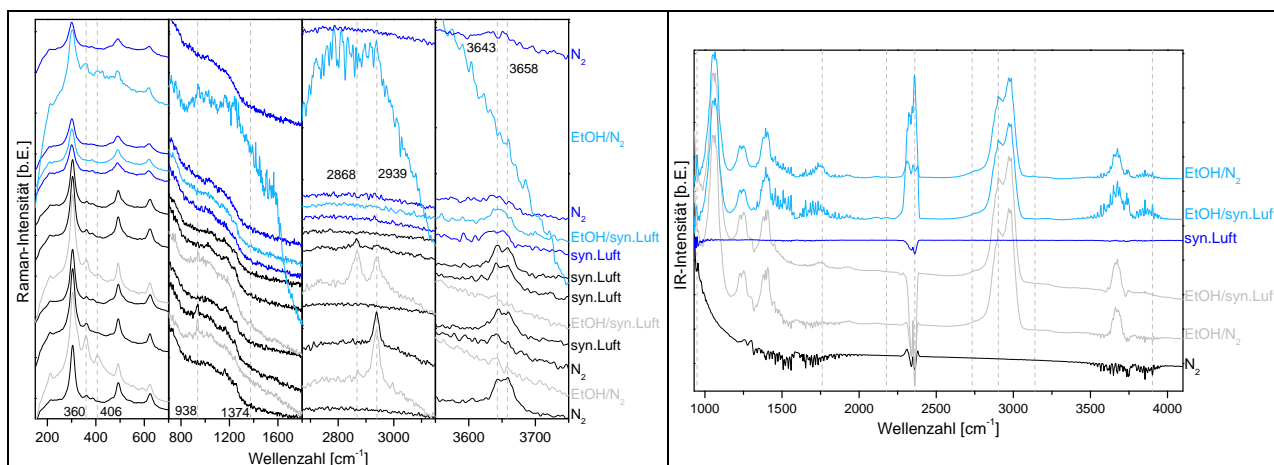


Abbildung A-11: Repräsentative Raman- und FTIR-Spektren der Zyklisierungsmessung der Reaktion des In_2O_3 -Gas-sensors mit Ethanol ($c(\text{EtOH}) = 250$ ppm, Gasfluss: 40 ml_n/min; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5$ nm; $P_{\text{Laser}} = 6$ mW; Raman-Messzeit: 1x250 s ($T = 190^\circ\text{C}$ (schwarz/grau)); 1x350 s ($T = 325^\circ\text{C}$ (blau)); Messreihenfolge: von unten nach oben).

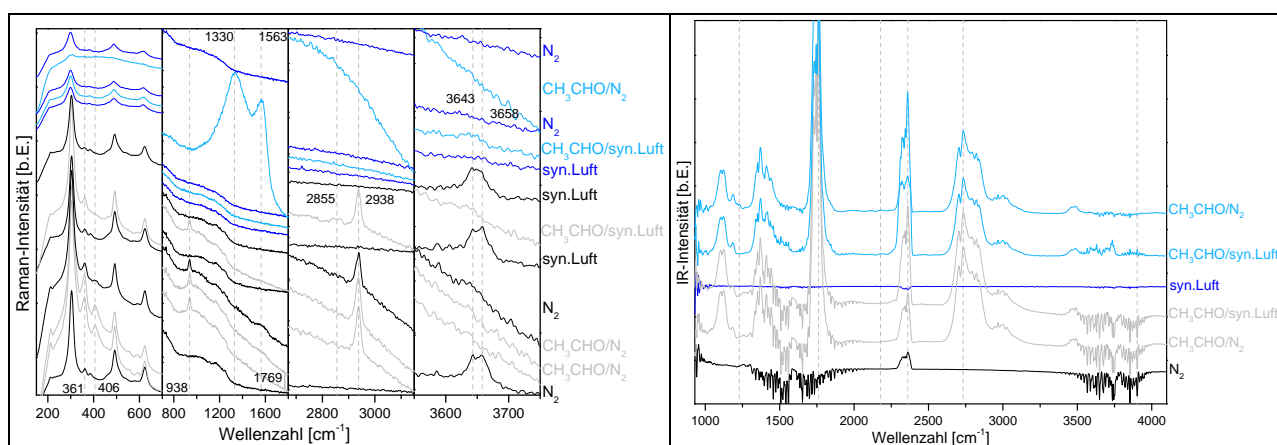


Abbildung A-12: Repräsentative Raman- und FTIR-Spektren der Zyklisierungsmessung der Reaktion des In_2O_3 -Gas-sensors mit Acetaldehyd ($c(\text{Acetaldehyd}) = 250$ ppm, Gasfluss: 40 ml_n/min; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5$ nm; $P_{\text{Laser}} = 6$ mW; Raman-Messzeit: 1x250 s ($T = 190^\circ\text{C}$ (schwarz/grau)); 1x250 s ($T = 325^\circ\text{C}$ (blau)); Messreihenfolge: von unten nach oben).

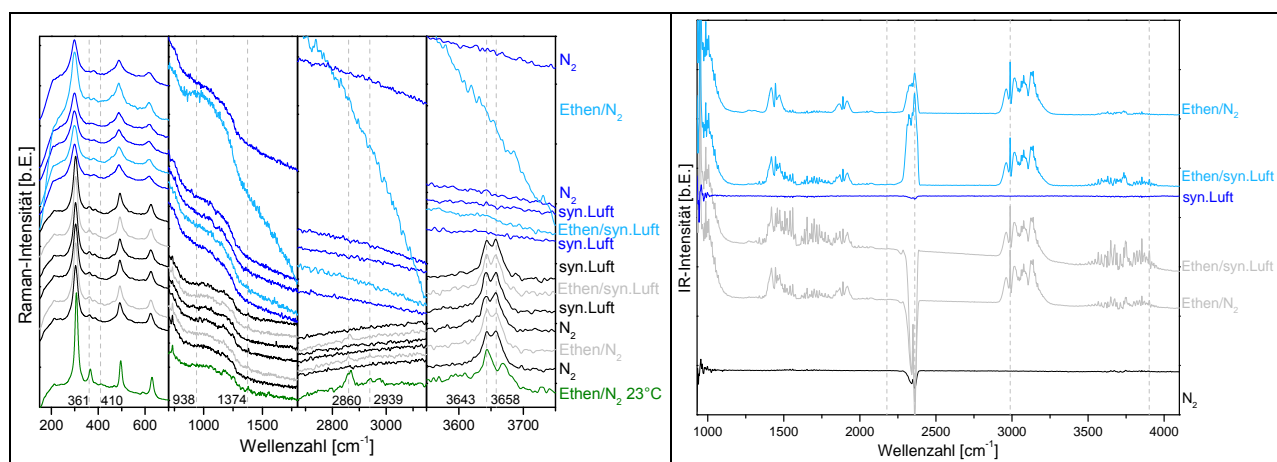


Abbildung A-13: Repräsentative Raman- und FTIR-Spektren der Zyklisierungsmessung der Reaktion des In_2O_3 -Gas-sensors mit Ethen ($c(\text{Ethen}) = 250$ ppm, Gasfluss: 40 ml_n/min; $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5$ nm; $P_{\text{Laser}} = 6$ mW; Raman-Messzeit: 1x250 s ($T = 190^\circ\text{C}$ (schwarz/grau)); 1x250 s ($T = 325^\circ\text{C}$ (blau)); Messreihenfolge: von unten nach oben).

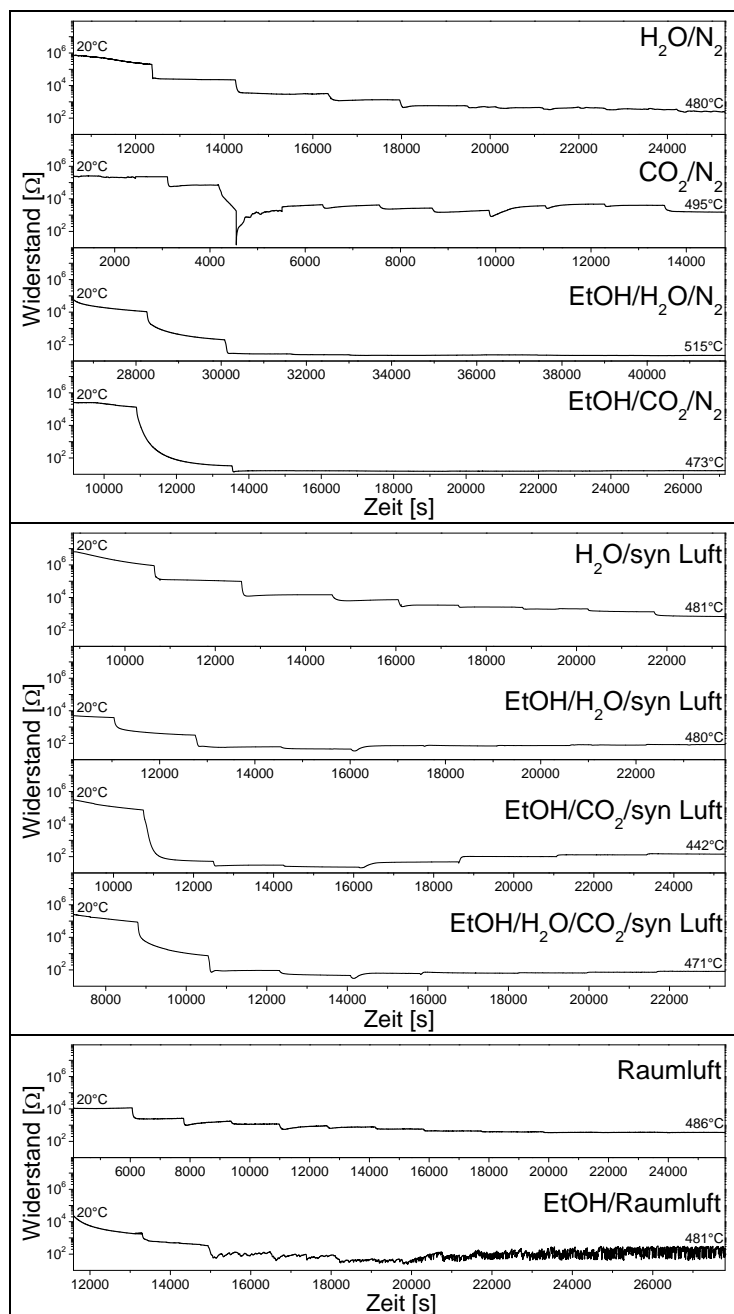


Abbildung A-14: In_2O_3 -Gassensorwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und der Gasatmosphäre (Gasfluss: 40 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$; Originalmessdaten zu Abb. 6-25 und 6-34).

A.2 Zusätzliche Tabellen

Tabelle T-1: Vergleich der Umsetzung und Hauptproduktverteilung der In_2O_3 -Sensorreaktion mit 250 ppm Ethanol, Acetaldehyd und Ethen (Ethanol-Umsetzung und Produktverteilung des leeren Sensorsubstrats (leer) ist zum Vergleich angegeben) (Mindestfehler ~5 ppm oder 1% H_2O).

Probe	T [°C]	Zyklus, Zielgas	Gasphasenmengen						
			EtOH [ppm]	Acetaldehyd [ppm]	Ethen [ppm]	H_2O [%]	CO_2 [ppm]	CO [ppm]	Aceton
leer	190	EtOH/ N_2	250	0	0	0	0	0	-
		EtOH/syn Luft	250	1,5	0	0	0	0	-
	325	EtOH/syn Luft	239	7	0	0,6	4	0	-
		EtOH/ N_2	144	5	0	0	0	0	-
In_2O_3	190	EtOH/ N_2	240-248	2	0	0,8	0	0	-
		EtOH/syn Luft	254-247	5	0	0,6	4	0	-
	325	EtOH/syn Luft	195	4	1	2	109	5	-
		EtOH/ N_2	201	8	8	1	37	2	> 0
In_2O_3	190	Acetald./ N_2	-	247-255	-	-	0	0	-
		Acetald./syn Luft	-	247	-	-	0,3	0	-
	325	Acetald./syn Luft	-	204	-	0,6	96	1	-
		Acetald./ N_2	-	217	-	0,4	36	2	> 0
In_2O_3	190	Ethen/ N_2	-	-	255	0,1	1	0	-
		Ethen/syn Luft	-	-	245	0,3	21	0	-
	325	Ethen/syn Luft	-	-	227	0,4	55	0	-
		Ethen/ N_2	-	-	246	0,1	15	0	-

Tabelle T-2: Vergleich des elektrischen Gleichgewichtswiderstands und der Empfindlichkeit des In_2O_3 -Sensors gegenüber Ethanol, Acetaldehyd und Ethen.

T [°C]	Zyklus, Zielgas	Elektr. Widerstand [Ω]	Empfindlichkeit bezogen auf Trägergas
190	EtOH/ N_2	28	129
	EtOH/syn Luft	49	1055
325	EtOH/syn Luft	563	43
	EtOH/ N_2	32	163
190	Acetald./ N_2	15,4	783
	Acetald./syn Luft	97	2804
325	Acetald./syn Luft	1551	63
	Acetald./ N_2	15,9	924
190	Ethen/ N_2	2931	12
	Ethen/syn Luft	49120	12
325	Ethen/syn Luft	7251	42
	Ethen/ N_2	146	125

Tabelle T-3: Vergleich der Umsetzung und Hauptproduktverteilung der In₂O₃-Sensorreaktion mit 250 ppm Ethanol in Abhängigkeit der Trägergasatmosphäre (Mindestfehler ~5 ppm oder 1% H₂O).

T [°C]	Zyklus	Gasphasenmengen						
		EtOH [ppm]	Acetaldehyd [ppm]	Ethen [ppm]	H ₂ O [%]	CO ₂ [ppm]	CO [ppm]	Aceton
200	EtOH/N ₂	252-263	3	3	0,6	0	0	-
	EtOH/N ₂ /O ₂	259	8	1	0,7	0	0	-
	EtOH/N ₂ /CO ₂	246-254	1	3	0,6	3435	0	-
	EtOH/N ₂ /O ₂ /CO ₂	248	3	2	0,6	3350	0	-
	EtOH/N ₂ /H ₂ O	240-266	-	-	69	31	0	-
	EtOH/N ₂ /O ₂ /H ₂ O	249	-	-	53	22	0	-
	EtOH/N ₂ /O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	241	-	-	32	3293	0	-
325	EtOH/N ₂	223-252	6	4	0,7	60	5	> 0
	EtOH/N ₂ /O ₂	227	4	0	0,7	127	3	-
	EtOH/N ₂ /CO ₂	226	4	4	0,4	3440	2	-
	EtOH/N ₂ /O ₂ /CO ₂	221	3	0	0,6	3380	2	-
	EtOH/N ₂ /H ₂ O	225	3	-	71	42	2	> 0
	EtOH/N ₂ /O ₂ /H ₂ O	217	1	-	53	84	3	-
	EtOH/N ₂ /O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	215	1	-	32	3352	2	-

Tabelle T-4: Vergleich des elektrischen Gleichgewichtswiderstands und der Empfindlichkeit des In₂O₃-Sensors gegenüber 250 ppm Ethanol in Abhängigkeit der Trägergasatmosphäre.

T [°C]	Zyklus	Elektr. Widerstand [Ω]	Empfindlichkeit bezogen auf N ₂ bzw. N ₂ /O ₂
200	EtOH/N ₂	19	376
	EtOH/N ₂ /O ₂	52	613
	EtOH/N ₂ /CO ₂	18	394
	EtOH/N ₂ /O ₂ /CO ₂	50	641
	EtOH/N ₂ /H ₂ O	41	177
	EtOH/N ₂ /O ₂ /H ₂ O	212	150
	EtOH/N ₂ /O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	146	218
325	EtOH/N ₂	17	109
	EtOH/N ₂ /O ₂	109	27
	EtOH/N ₂ /CO ₂	16	120
	EtOH/N ₂ /O ₂ /CO ₂	92	32
	EtOH/N ₂ /H ₂ O	17	111
	EtOH/N ₂ /O ₂ /H ₂ O	77	38
	EtOH/N ₂ /O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	81	37

A.3 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sandra Sänze
Geburtsdatum	15.12.1982
Geburtsort	Lohr am Main
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

1989-1993	Grundschule Sendelbach in Lohr am Main
1993-2002	Franz-Ludwig-von-Erthal-Gymnasium in Lohr am Main Abschluss: Abitur
10/2002-03/2003	Physikstudium an der Julius-Maximilians-Universität in Würzburg (1 Semester)
04/2003-11/2008	Chemiestudium an der Julius-Maximilians-Universität in Würzburg Diplomarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie Arbeitskreis Prof. Dr. S. Schlücker Titel: „Synthese und Charakterisierung von SERS-Markern für die oberflächen- verstärkte Raman-Streuung“ Abschluss: Diplom-Chemiker
seit 07/2009	Promotionsstudium an der Technischen Universität Darmstadt Fachbereich Physikalische Chemie Arbeitskreis Prof. Dr. C. Hess Titel: „Synthese, Charakterisierung und <i>in situ</i> spektroskopische Studie des Etha- nol-Gassensormechanismus von Indiumoxid“

Beruflicher Werdegang

08/2006-09/2006	Praktikum bei Sachs AG in Schweinfurt in der Analytik/Qualitätskontrolle
12/2008	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Würzburg, Fachbereich Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. S. Schlücker
01/2009-03/2009	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Osnabrück, Fachbereich Physik, Arbeitskreis Prof. Dr. S. Schlücker
07/2009-03/2013	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. C. Hess

A.4 Veröffentlichungen

Artikel

Monitoring Gas Sensors at Work: *Operando* Raman-FTIR Study of Ethanol Detection by Indium Oxide

S. Sänze, A. Gurlo, C. Hess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1-5.

Beobachtung von Gassensoren während des Betriebs: *Operando*-Raman-FTIR-Studie zur Ethanol-Detektion durch Indiumoxid

S. Sänze, A. Gurlo, C. Hess, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1-6.

Tagungsberichte

***Operando* spectroscopic study of the EtOH gas sensing mechanism of In₂O₃**

S. Sänze, C. Hess, 14th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2012, Nürnberg (Deutschland).

***In-situ* spektroskopische Studie des Gassensor-Mechanismus von In₂O₃**

S. Sänze, C. Hess, Bunsentagung 2011 - 110th Annual German Conference on Physical Chemistry, Berlin (Deutschland).

A.5 Poster

Spectroscopic study of the NO₂ sensing mechanism of In₂O₃

S. Sänze, C. Hess, 6th EFCATS Summer School “Catalysis & Surface Science for Renewables & Energy”, Izmir (Türkei), 2010.

***In situ* spectroscopic study of the EtOH gas sensing mechanism of In₂O₃**

S. Sänze, C. Hess, Bunsentagung 2011 - 110th Annual German Conference on Physical Chemistry, Berlin (Deutschland).

A.6 Vorträge

***Operando* spectroscopic study of the EtOH gas sensing mechanism of In₂O₃**

14th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2012, Nürnberg (Deutschland).

Danksagung

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Leuten, die mir während meiner Promotion hilfreich zur Seite standen.

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Christian Hess für die Bereitstellung aller Mittel, die zahlreichen Diskussionen und die freie Gestaltungsmöglichkeit der Doktorarbeit.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinem Kooperationspartner Dr. Aleksander Gurlo für die Zusammenarbeit, die Bereitstellung der Sensorsubstrate und die Vorlage des Designs der Sensorgazelle.

Mein größter Dank gilt Herrn Karl Kopp für die großartige Unterstützung bei sowohl technischen als auch sonstigen Problemen, die hilfreichen Diskussionen und das stetige Interesse an meiner Arbeit. Weiterhin danke ich ihm für die XPS-Messungen und die Hilfe beim Design der Sensorgazelle.

Viktoriya Fleischer bzw. Matthias König danke ich für die Mitwirkung an dieser Arbeit während ihrer Bachelorarbeit bzw. seinem Vertiefungspraktikum.

Der Firma Heraeus danke ich für die kostenlosen Sensorsubstrate.

Des Weiteren danke ich Dr. Jörg Thielemann, Dr. Christoph Nottbohm und Dr.-Ing. Lars Giebeler für die Einarbeitung in die Benutzung der Apparaturen.

Prof. Dr. Jörg Schneider und Dr. Mathias Nowotny danke ich für die N₂-Physisorptionsmessungen.

Bei Prof. Dr. Barbara Albert und Dr. Kathrin Hofmann möchte ich mich für die XRD-Messungen bedanken.

Herrn Harald Jung und seinen Mitarbeitern danke ich für die Anfertigung der Sensorgazelle.

Herrn Jürgen Ühlken und Herrn Frank Gotzmann danke ich für die Hilfe bei elektrotechnischen Angelegenheiten.

Claudia Jochem danke ich für ihr stets offenes Ohr bei organisatorischen Problemen.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen Dr.-Ing. Jovina Addo-Mensah, Mukaddes Can, Ann-Kathrin Erlenkötter, Anastasia Filtschew, Dr.-Ing. Lars Giebeler, Dr.-Ing. Toni Groß, Marcel Heber, Claudia Jochem, Karl Kopp, Marno Lohrenscheit, David Nitsche, Dr. Christoph Nottbohm, Nicolas Sobel, Dominic Stranz, Dr. Jörg Thielemann und Oxana Upir für die nette Arbeitsatmosphäre.